

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Οργάνωση και λειτουργία μονάδας παραγωγής H₂ από
α) ηλεκτρόλυση νερού, β) βιομάζα, γ) λιγνίτη και δ) φυσικό
αέριο. Χρηματοοικονομική ανάλυση.**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: Κωτσόπουλος Βαλάντης
ΑΕΜ ΦΟΙΤΗΤΗ: 89**

Επιβλέπων: Τσανακτσίδης Κωνσταντίνος

Επόπτες:

α) Στημονιάρης Αδάμ

β) Σπινθηρόπουλος Κωνσταντίνος





Ευχαριστίες

Αυτή η εργασία δεν θα μπορούσε να είχε υλοποιηθεί χωρίς την παρουσία, κάποιων ανθρώπων, τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή κύριο Κωνσταντίνο Τσανακτσίδη, που η καθοδήγηση και η γνώση του ήταν σημαντικά εργαλεία, κατά τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας. Κατόπιν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές: κύριο Δημήτριο Κουτσονικόλα, κύριο Ιωάννη Πενλόγλου, κύριο Κωνσταντίνο Καλογιάννη και κύριο Δημήτριο Ιψάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους, τόσο κατά το σχεδιασμό των διεργασιών στο πρόγραμμα ASPEN, όσο και κατά την υλοποίηση των τεχνοοικονομικών μελετών. Επίσης, αξίζει να αναφέρω τους συμφοιτητές μου Δημήτριο Δρένο, Χρήστο Κακτσή και Άννα Νεοφίλη Διαμαντή, που σε ζητήματα που με προβλημάτισαν, με βοήθησαν και με οδήγησαν ορθά. Ακόμα, θα ήθελα την οικογένεια μου, τη μητέρα μου, την αδερφή μου και το θείο μου για την ψυχολογική υποστήριξη που με περιείχαν, καθώς και τους φίλους που ήταν πάντα εκεί για μένα.



Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Κατάλογος εικόνων.....	6
Κατάλογος Πινάκων	8
Κατάλογος Γραφημάτων.....	9
Περίληψη	10
Abstract	11
Εισαγωγή.....	12
Γενικές πληροφορίες για το υδρογόνο	12
Τι είναι το υδρογόνο;	12
Πού βρίσκεται;	13
Ισότοπα	13
Η ανακάλυψη του – Ιστορικά στοιχεία	14
Μετάβαση καταστάσεων	17
Χημικές ιδιότητες.....	19
Μαγνητικές ιδιότητες.....	20
Φυσικές ιδιότητες.....	22
Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου	23
Χρήσεις υδρογόνου τη σημερινή εποχή	24
Το υδρογόνο ως πηγή ενέργειας	25
Πρώτες ύλες παραγωγής υδρογόνου.....	27
Νερό	27
Φυσικό αέριο.....	28
Βιομάζα.....	29
Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου	30
Αεριοποίηση άνθρακα.....	32
Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα (Πετρέλαιο).....	33
Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο	34
Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό	35
Μερική οξείδωση.....	38
Αυτόθερμη αναμόρφωση	39
Παραγωγή υδρογόνου από Βιομάζα	41
Μέθοδος 1 ^η Υδρογόνο από πυρόλυση της βιομάζας.....	42
Μέθοδος 2 ^η Υδρογόνο από αεριοποίηση βιομάζας	46
Προβλήματα κατά την αεριοποίηση	46
Μέθοδοι αεριοποίησης :.....	49
Παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυση του νερού	52
Κυψέλες καυσίμου	53
Τι είναι η ηλεκτρόλυση;.....	57
Μονάδα παραγωγής H ₂ από πρώτες ύλες	61
Αναμόρφωση φυσικού αερίου	61
Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	66
Παραγωγή υδρογόνου από λιγνίτη	74
Παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού.....	78
Χρηματοοικονομικά στοιχεία – σύγκριση	80
Αναμορφωτής	80
Water Gas Shift.....	81



Δοχείο διαχωρισμού ή Knockout Vessel	81
Εναλλάκτες θερμότητας.....	83
Αναμόρφωση φυσικού αερίου	84
Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	85
Παραγωγή υδρογόνου από λιγνίτη	86
Ηλεκτρόλυση του νερού	87
Συμπεράσματα	90
Βιβλιογραφία.....	91



Κατάλογος εικόνων

Εικόνα	Σελίδα
Σχηματική απεικόνιση ενός ατόμου υδρογόνου.	12
Απεικόνιση των τριών ισοτόπων του υδρογόνου. Δεξιά βρίσκεται το πρώτιο, στη μέση το δευτέριο και αριστερά το τρίτιο.	14
Henry Cavendish.	15
Antoine Lavoisier.	16
Francis T. Bacon.	17
Διαγραμματική απεικόνιση των αλλαγών φάσεων του υδρογόνου συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας.	18
Σχηματική απεικόνιση μορίου ορθο-υδρογόνου και μορίου παρα-υδρογόνου.	20
Γραφική αναπαράσταση των ποσοστών ορθο-υδρογόνου και παρα-υδρογόνου σε σχέση με τη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.	21
Μονάδα αποθήκευσης υδρογόνου.	23
Νερό.	27
Πέλλετ ξύλου ή αλλιώς ξυλώδης βιομάζα.	29
Βιομηχανική εγκατάσταση παραγωγής υδρογόνου με τη μέθοδο αναμόρφωσης μεθανίου.	35
Συνολική απεικόνιση της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου.	37
Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό.	38
Πυρόλυση βιομάζας.	43
Κύριες οδοί αντίδρασης για αεριοποίηση.	48
Διαδικασία HyPr-RING.	49
Σύστημα παραγωγής υδρογόνου & μεθανίου από υγρή βιομάζα, σε δύο στάδια.	51



Sir William Robert Grove.	53
Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος.	54
Δομή κυψέλης καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEMFC).	57
Δομή ηλεκτρόλυσης νερού.	59
Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.	60
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου (Power Point).	65
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου (ASPEN).	65
Κύρια τμήματα του αναμορφωτή βιομάζας σωλήνων θερμότητας.	67
Αντιδραστήρας Co Current.	69
Τριγωνικό διάγραμμα C – H – O.	70
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας (Power Point).	73
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας (ASPEN).	73
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από λιγνίτη (Power Point).	77
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από λιγνίτη (ASPEN).	77
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (Power Point).	79
Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (ASPEN).	79



Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας	Σελίδα
Κόστος παραγωγής του υδρογόνου από πυρόλυση βιομάζας.	43
Κόστος παραγωγής του υδρογόνου από ηλεκτρόλυση του νερού.	44
Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία αναμόρφωσης φυσικού αερίου.	83
Κόστη λειτουργίας – Διεργασία αναμόρφωσης φυσικού αερίου.	83
Συνολικά κόστη διεργασίας αναμόρφωσης φυσικού αερίου.	83
Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία αεριοποίησης βιομάζας.	84
Κόστη λειτουργίας – Διεργασία αεριοποίησης βιομάζας.	84
Συνολικά κόστη διεργασίας αεριοποίησης βιομάζας.	84
Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία αεριοποίησης λιγνίτη.	85
Κόστη λειτουργίας – Διεργασία αεριοποίησης λιγνίτη.	85
Συνολικά κόστη διεργασίας αεριοποίησης λιγνίτη.	85
Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία ηλεκτρόλυσης νερού.	88
Κόστη λειτουργίας – Διεργασία ηλεκτρόλυσης νερού.	88
Συνολικά κόστη διεργασίας ηλεκτρόλυσης νερού.	88



Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα	Σελίδα
Γράφημα που απεικονίζει την % παραγωγή υδρογόνου με βάση τις τέσσερις κυριότερες πηγές παραγωγής υδρογόνου.	30
Γράφημα που απεικονίζει την % σύσταση του φυσικού αερίου.	33
Γράφημα που απεικονίζει τη σύσταση του παραγόμενου αέριου μείγματος κατά την αναμόρφωση του μεθανίου στοιχειομετρικά.	35



Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική θίγει ένα από τα κυριότερα προβλήματα της κοινωνίας, την παραγωγή ενέργειας. Σε μια περίοδο, όπου το πετρέλαιο, η βενζίνη και το φυσικό αέριο όχι μόνο εξαντλούνται, αλλά παράλληλα μολύνουν και το περιβάλλον, κρίνεται αναγκαία η εύρεση ενός νέου καυσίμου. Το υδρογόνο αποτελεί μία καινοτόμα και πολλά υποσχόμενη λύση, με μηδενικούς ρύπους και υψηλά ενεργειακά περιεχόμενα. Δυστυχώς για την ώρα, δεν έχει γίνει πλήρη μελέτη του θέματος, καθώς επιστήμονες παγκοσμίως συνεχώς επιτελούν πειράματα, προκειμένου να το κατανοήσουν καλύτερα. Παρόλα αυτά έχουν βρεθεί ήδη κάποιοι τρόποι παραγωγής υδρογόνου με σκοπό την αξιοποίηση του ως ενεργειακό μέσο στην καθημερινότητα των ανθρώπων. Οι τέσσερις επικρατέστεροι είναι: η αναμόρφωση του φυσικού αερίου, η αεριοποίηση της βιομάζας, η αεριοποίηση του άνθρακα – λιγνίτη και η ηλεκτρόλυση του νερού.

Σε αυτή την εργασία θα αναλύσουμε αρχικά το υδρογόνο και τις χρήσεις του και κατόπιν τις τέσσερις προαναφερθείσες διεργασίες. Αφού γίνει ανάλυση και μελέτη των διεργασιών, θα γίνει και μια τεχνοοικονομική μελέτη αυτών, που θα οδηγήσει στο σχεδιασμό τεσσάρων αντιπροσωπευτικών προσομοιώσεων με τη χρήση του προγράμματος ASPEN. Εν κατακλείδι, με γνώμονα τις προσομοιώσεις αυτές θα κοστολογήσουμε τις διεργασίες αυτές, ώστε να συμπεράνουμε ποια συμφέρει οικονομικά.

Λέξεις Κλειδιά: Αεριοποίηση, αναμόρφωση, ενέργεια, ηλεκτρόλυση, υδρογόνο.



Abstract

This project studies one of society's main problems, energy production. At a time when oil, gasoline and natural gas are not only depleted, but also pollute the environment, it is necessary to find a new fuel. Hydrogen is an innovative and promising solution, with zero pollutants and high energy content. Unfortunately, for the time being, the subject has not been fully studied, as scientists around the world are constantly making experiments in order to fully understand. However, there are already some ways of producing hydrogen, with the aim of producing and utilizing it as an energy medium in people's daily lives. The four most prevalent are: reforming of natural gas, biomass gasification, carbon-lignite gasification and water electrolysis.

In this work we will analyze, first hydrogen and its uses and then the four aforementioned processes. After the analysis and study of the processes, a financial and equipment study will be carried out, which will lead to the design of four representative simulations using the ASPEN program. So, in conclusion, guided by these simulations, we will cost these four processes, in order to draw the conclusion for which it is economically advantageous.

Keywords: Electrolysis, energy, gasification, hydrogen, reforming.

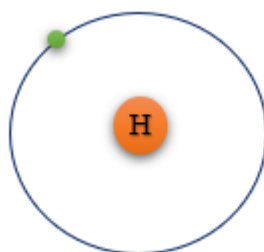


Εισαγωγή

Γενικές πληροφορίες για το υδρογόνο

Τι είναι το υδρογόνο;

Το υδρογόνο είναι ίσως το πιο γνωστό χημικό στοιχείο και ένα από τα πιο απαραίτητα για την ανάπτυξη της ζωής στη Γη. Είναι αβλαβές στοιχείο για την υγεία, πήρε το όνομα του από τον Γάλλο χημικό Antoine Lavoisier και έχει ως ρίζες τις λέξεις της αρχαίας Ελληνικής γλώσσας ύδωρ και γένομαι. Αναγνωρίστηκε το 1766 πρώτη φορά ως διακριτό στοιχείο από τον Άγγλο χημικό Henry Cavendish. Έχει ατομικό αριθμό 1, με συμβολισμό το αγγλικό γράμμα H και είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο. Είναι το 1^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα, καταλαμβάνει δηλαδή την 1^η θέση, (1^η γραμμή 1^η στήλη) με ατομική μάζα 1,00794 amu και σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (πίεση 1atm και θερμοκρασία 25°C) είναι άγευστο, άχρωμο, άοσμο, μη τοξικό και εύφλεκτο.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση ενός ατόμου υδρογόνου.

Το υδρογόνο ανήκει στην κατηγορία των αμέταλλων, μια κατηγορία στην οποία ανήκουν στοιχεία που δεν εμφανίζουν μεταλλικές ιδιότητες και χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτροαρνητικότητα. Η κατηγορία των αμέταλλων είναι η 3^η βασική κατηγορία των στοιχείων και τα στοιχεία που περιλαμβάνει διακρίνονται με βάση τον ιονισμό και τους τύπους των χημικών δεσμών που δημιουργούν. Ωστόσο, σε ακραίες συνθήκες υψηλής πίεσης $\approx 1.500.000\text{atm}$ και θερμοκρασίας 3000K με 5000K μπορεί να συμπεριφερθεί ως μέταλλο που αγάγει το ηλεκτρικό ρεύμα και αντανακλά το φως.



Πού βρίσκεται;

Το υδρογόνο αποτελεί την πιο άφθονη σε ποσότητα ουσία του σύμπαντος όντας το 75% της βαρυονικής μάζας. Όλα τα άστρα, καθώς και τα υπολείμματα τους αποτελούνται από υδρογόνο με τη μορφή πλάσματος. Ως βαρυονική μάζα χαρακτηρίζεται η μάζα που αποτελείται από βαρυόνια, που είναι υποατομικά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται από την ένωση τριών κουαρκ και λαμβάνουν μέρος σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις.

Όταν το υδρογόνο βρίσκεται σε μορφή πλάσματος έχει διαφορετικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά σε σχέση με αυτά που έχει σε μοριακή μορφή. Πλάσμα είναι η κατάσταση της ύλης που δεν έχει συγκεκριμένο όγκο και απαρτίζεται από ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Το πλάσμα χαρακτηρίζεται από την υψηλή θερμοκρασία του και την χαμηλή πίεση του, καθώς και από το γεγονός ότι είναι ένας πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Επιπλέον, λόγω του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια δεν βρίσκονται μαζί, παράγονται μεγάλα ποσά φωτεινότητας.

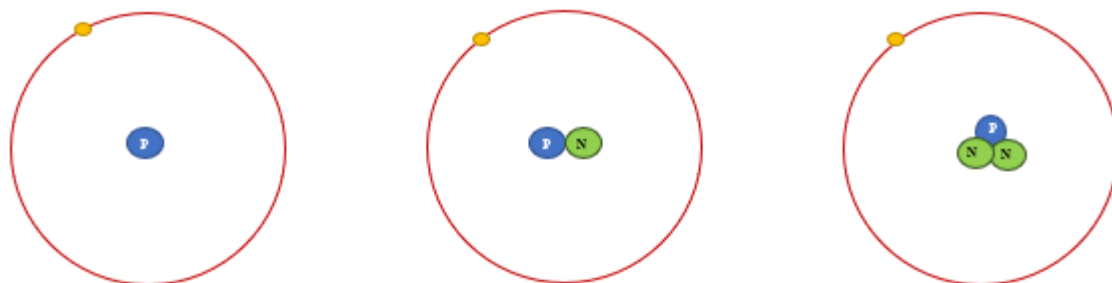
Στον πλανήτη μας, όπως αναφέραμε και πιο πάνω, το υδρογόνο εμφανίζεται ως διατομικό στοιχείο (H_2). Αποτελεί το τρίτο περισσότερο ποσοτικά συστατικό της επιφάνειας, και συναντάται κυρίως με τη μορφή υδρογονανθράκων ή νερού. Η παρουσία του είναι πολύ σημαντική και βρίσκεται σε πολλές χημικές ενώσεις σχεδόν σε όλους τους ζωτικούς οργανισμούς. Ωστόσο πολύ σπάνια θα βρεθεί σε καθαρή μορφή στη Γη. Σε σχέση με το συνολικό βάρος της Γης είναι περίπου σε αναλογία 0,12%. Δηλαδή, με πιο απλά λόγια, κάθε έκτο άτομο που συναντάμε στη γήινη επιφάνεια είναι υδρογόνο. Στην ατμόσφαιρα όμως δεν υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες (<1%), όπως στην επιφάνεια, επειδή έχει μικρό βάρος με αποτέλεσμα να ξεφεύγει από τη βαρύτητα της Γης.

Ισότοπα

Ένα άτομο υδρογόνου περιλαμβάνει ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο, ενώ δύο άτομα του αν συνδυαστούν δίνουν ένα μόριο υδρογόνου. Στην φύση το χημικά καθαρό υδρογόνο είναι ένα διατομικό αέριο με μοριακό τύπο H_2 . Όσον αφορά τα ισότοπα του πρέπει να επισημανθεί ότι στη φύση υπάρχουν τρία. Το συνηθέστερο ισότοπο του είναι το πρώτιο ($\approx 99,9\%$), που αποτελείται από ένα μόνο πρωτόνιο στον πυρήνα, χωρίς την παρουσία κανενός νετρονίου. Συμβολίζεται ως 1H και επειδή δεν χρησιμοποιείται συχνά δεν είναι ευρέως γνωστό.



Σε ένα πολύ μικρότερο ποσοστό ($\approx 0,02\%$) συναντάται το δεύτερο ισότοπο το δευτέριο, το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Συμβολίζεται ως ^2D και χρησιμοποιείται ευρέως από τους επιστήμονες για πολλές εφαρμογές. Το τελευταίο ισότοπο είναι το τρίτιο ή ^3T , που το συναντάμε σε αναλογία 1:10000 άτομα υδρογόνου και είναι ραδιενεργό με χρόνο ημίσειας ζωής τα 12,4 χρόνια. Αποτελείται από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο. Οι ατομικές μάζες του πρώτιου, του δευτέρου και του τρίτιου αντίστοιχα είναι 1,008, 2,014, 3,016.



Εικόνα 2: Απεικόνιση των τριών ισωτόπων του υδρογόνου. Δεξιά βρίσκεται το πρώτιο, στη μέση το δευτέριο και αριστερά το τρίτιο.

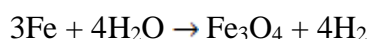
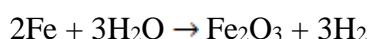
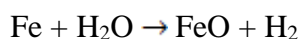
Η ανακάλυψη του – Ιστορικά στοιχεία

Υπεύθυνος για την ανακάλυψη του υδρογόνου είναι ο αγγλικής καταγωγής χημικός Henry Cavendish. Η ανακάλυψη αυτή έγινε κατά λάθος το 1766 κατά την επιτέλεση ενός πειράματος. Το πείραμα αφορούσε την ένωση υδραργύρου με οξέα, με απόρροια την παραγωγή φυσαλίδων αερίου. Ο Cavendish εξέτασε το παραγόμενο αέριο και παρατήρησε ότι η σύσταση του διέφερε με αυτή των οξέων και του υδραργύρου. Μάλιστα έκανε το σημαντικό λάθος να χαρακτηρίσει ως συστατικό του υδραργύρου το υδρογόνο. Παρά την αστοχία του αυτή μπόρεσε ωστόσο να περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια το υδρογόνο και τις ιδιότητες του.



Εικόνα 3: Henry Cavendish (10/10/1731 – 24/02/1810). Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Cavendish.

Παράλληλα με τον Cavendish ένας ακόμα χημικός ασχολήθηκε εκείνη την περίοδο με το υδρογόνο. Ο Γάλλος χημικός Antoine Lavoisier το 1789 επιτέλεσε μια πιο ορθή ανάλυση του υδρογόνου. Ο Lavoisier είχε επιτελέσει ένα πείραμα μέσω του οποίου αποσκοπούσε να δείξει ότι κατά την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων δεν παράγεται ή χάνεται ποσότητα μάζας. Η πειραματική διαδικασία που είχε κάνει στηριζόταν στην αναερόβια οξείδωση του σιδήρου από πρωτόνια του νερού σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πολλά παρόμοια μέταλλα που αντιδρούν με το νερό όπως ο σίδηρος για την παραγωγή υδρογόνου. Ένα τέτοιο μέταλλο για παράδειγμα είναι το ζirkόνιο. Οι αντιδράσεις που είχαν πραγματοποιηθεί στα πειράματα αυτά ήταν οι εξής:



Αρχικά ο Lavoisier είχε θερμάνει μια ποσότητα νερού μέσα σε ένα κλειστό δοχείο και είχε αφήσει τον ατμό να υγροποιηθεί σε κάποιο άλλο σημείο. Όμως είχε παρατηρήσει πως η μάζα του παραγόμενου υγροποιημένου ατμού ήταν μικρότερη σε σχέση με την αρχική ποσότητα μάζας. Ο Lavoisier είχε ξαφνιαστεί με αυτό το αποτέλεσμα καθώς κατέρριπτε την θεωρία του. Ωστόσο λίγο αργότερα είχε παρατηρήσει πως είχε παραχθεί ένα νέο αέριο του οποίου η μάζα ήταν ίση με την ποσότητα που έλλειπε.



Έτσι ο Lavoisier όχι μόνο ανακάλυψε ένα νέο στοιχείο, το υδρογόνο, αλλά απέδειξε την αρχή διατήρησης της μάζας. Αφού ανακάλυψε το υδρογόνο ο Lavoisier έκανε κάποια πειράματα προκειμένου να βρει τις ιδιότητες του και παρατήρησε ότι είναι εύφλεκτο και ότι μπορεί να παραχθεί από αυτό νερό.



Εικόνα 4: Antoine Lavoisier (26/08/1743 – 08/05/1794). Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://schoolhistory.co.uk/notes/antoine-lavoisier/>.

Ο πρώτος που σκέφτηκε ότι το υδρογόνο μπορεί να δράσει και ως πηγή ενέργειας ήταν ο Sir Willian Grove. Ο Ουαλός δικηγόρος και επιστήμονας το 1842 ήταν αυτός που κατασκεύασε την πρώτη κυψέλη καυσίμου που την ονόμασε μπαταρία βολταϊκού αερίου, η οποία παρήγαγε ηλεκτρικό ρεύμα συνδέοντας υδρογόνο και οξυγόνο και το περιέγραψε χρησιμοποιώντας θεωρία συσχετισμού. Αναπτύσσοντας το κελί καυσίμου έδειξε ότι ο ατμός μπορεί να διαχωριστεί σε οξυγόνο και υδρογόνο και η διαδικασία μπορεί να αντιστραφεί. Ήταν επίσης ο πρώτος που έδειξε το θερμικό διαχωρισμό των μορίων στα δομικά τους άτομα. Επιπλέον, το 1845 ο Grove ανέπτυξε ένα κύτταρο καυσίμου, μια μπαταρία αερίου που αποτελούταν από ηλεκτρόδιο πλατίνα και θειικό οξύ.



Την συνέχεια, στην πρακτική χρησιμοποίηση του υδρογόνου, έκανε ο γερμανικής καταγωγής μηχανικός Rudolf Erren. Ο Erren τη δεκαετία 1920 – 1930 μετέτρεψε τους κινητήρες, ώστε να χρησιμοποιούν υδρογόνο, μια ριζοσπαστική ανακάλυψη για τον τομέα των μεταφορών. Το 1959 ο Άγγλος μηχανικός Francis T. Bacon κατασκεύασε ένα σύστημα κυψελών καυσίμων υδρογόνου με το οποίο παρήγαγε ηλεκτρική ισχύ 5kW. Το ίδιο έτος επίσης, ο Αμερικανός μηχανικός Harry Karl Ihrig κατασκεύασε το 1^ο όχημα που τροφοδοτούταν την ενέργεια που χρειαζόταν από κυψέλες υδρογόνου υποδύναμης 20hp.



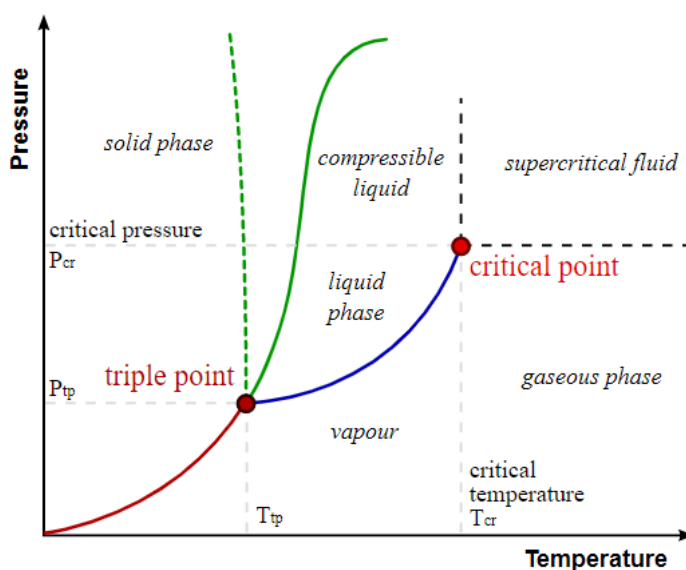
Εικόνα 5: Francis T. Bacon (21/12/1904 – 24/5/1992). Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://www.thechemicalengineer.com/features/cewctw-francis-bacon-future-fuel/>.

Μετάβαση καταστάσεων

Το υδρογόνο διακρίνεται σε τρεις φάσεις – καταστάσεις της ύλης: στερεή, υγρή και αέρια. Σε θερμοκρασίες $T = -252,76^{\circ}\text{C} = 20,39\text{K}$ και πάνω το υδρογόνο είναι αέριο. Κάτω από αυτή την τιμή έχουμε υγροποίηση - συμπύκνωση του αερίου σε ένα άχρωμο, καθαρό υγρό. Με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, γίνεται ξανά αλλαγή της κατάστασης. Συγκεκριμένα στους $T = -259,2^{\circ}\text{C} = 14\text{K}$ το H_2 έχει στερεή μορφή.



Αρχικά μετατρέπεται σε μια μορφή ζελέ με το όνομα Slush. Το ζελέ αυτό έχει μεγαλύτερη πυκνότητα σε σχέση το υγρό υδρογόνο με αποτέλεσμα να εμφανίζει μεγάλη χρησιμότητα στις διαστημικές αποστολές. Κατόπιν παγώνει δημιουργώντας ένα εξαγωνικό κρυσταλλικό στερεό στοιχείο, που κάθε μόριο του περιβάλλεται από δώδεκα γειτονικά. Αξίζει να αναφέρουμε πως στην θερμοκρασία των $-259,31^{\circ}\text{C}$ ή $13,84\text{K}$ για πίεση $7,04\text{kPa} = 0,0695\text{atm}$, το υδρογόνο εμφανίζει και τις τρεις φάσεις του (στερεή, υγρή και αέρια). Το σημείο αυτό ονομάζεται Triple point.



Εικόνα 6: Διαγραμματική απεικόνιση των αλλαγών φάσεων του υδρογόνου συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο:

https://en.wikipedia.org/wiki/Triple_point.



Χημικές ιδιότητες

Ικανότητα σχηματισμού ενώσεων

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του διατομικού υδρογόνου, αν και σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερη δραστικότητα, είναι η ικανότητα του να δημιουργεί ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα περισσότερα χημικά στοιχεία.

Αρχικά μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς με ηλεκτροαρνητικότερα στοιχεία από αυτό, όπως το οξυγόνο ή τα αλογόνα. Σε αυτές τις περιπτώσεις το υδρογόνο σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς μέτριας ισχύς και έχει θετικό φορτίο. Οι δεσμοί αυτοί που σχηματίζονται λέγονται δεσμοί υδρογόνου, έχουν μικρή ενέργεια και έχουν καίρια σημασία για την ζωή, γιατί συμβάλουν στην ύπαρξη της σταθερότητας και στην βελτίωση της λειτουργικότητας σημαντικών βιολογικών μορίων. Η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη δυνάμεων Van der Waals και σε μικρότερο ποσοστό στην ανάπτυξη δυνάμεων μεταξύ των ατόμων.

Επιπλέον το υδρογόνο έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς και με λιγότερο ηλεκτροαρνητικά χημικά στοιχεία από αυτό. Τέτοια στοιχεία είναι συνήθως τα μέταλλα και όταν ενώνεται με αυτά αποκτά αρνητικό φορτίο. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται δεν είναι ίδιοι ως προς τον βαθμό ομοιοπολικότητας και περιγράφονται με τη χρήση πολυκεντρικών δεσμών. Η ένωση του H_2 με πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία από αυτό έχει ως απόρροια το σχηματισμό νέων δομών που λέγονται υβρίδια. Τα υβρίδια μπορεί να είναι πολυμερή ή ολιγομερή μόρια, ιοντικά στερεά ή χημικά προσροφημένες στοιβάδες και συνήθως δρουν ως οξέα κατά Lewis.

Καύση

Το υδρογόνο ως αέριο σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου δεν αντιδρά συνήθως με άλλα χημικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων του είναι ισχυρός και για να διασπαστεί απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Ωστόσο με θέρμανση μπορεί να αντιδράσει εύκολα με το οξυγόνο και κατ' επέκταση με τον αέρα.

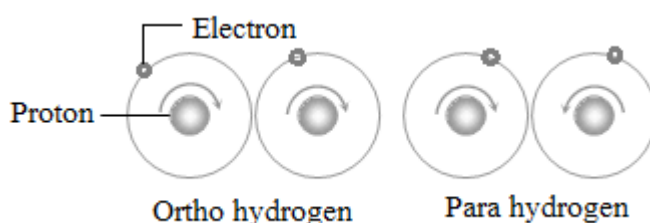


Το υδρογόνο ως αέριο έχει την ικανότητα να καίγεται στον αέρα, όταν βρίσκεται σε συγκέντρωση 4 έως 75% κατά όγκο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το υδρογόνο είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και μπορεί να αναφλεχθεί με θέρμανση, ηλιακό φως ή ακόμα και με έναν σπινθήρα. Όπως αντιλαμβάνεται κανείς η παραπάνω ιδιότητα σε συνδυασμό με το ότι το H₂ είναι άχρωμο, μπορεί να οδηγήσει σε μια μεγάλη ποικιλία προβλημάτων. Για αυτό τον λόγο πρέπει να γίνεται πάντα έλεγχος για τυχόν διαρροές υδρογόνου με τη χρήση ανιχνευτή φλόγας. Οι φλόγες υδρογόνου που παράγονται είτε είναι γαλάζιες είτε είναι σχεδόν αόρατες στο ανθρώπινο μάτι, καθώς εκλύουν υπεριώδες φως. Η ενθαλπία καύσης του υδρογόνου είναι -286KJ/moles και η αντίδραση του με το οξυγόνο είναι η παρακάτω:



Μαγνητικές ιδιότητες

Σε κανονικές συνθήκες το αέριο υδρογόνο είναι ένα μείγμα δύο μοριακών καταστάσεων, που ονομάζονται ορθο-υδρογόνο με συμβολισμό ο-H₂ και παρα-υδρογόνο με συμβολισμό π-H₂. Οι καταστάσεις αυτές ξεχωρίζουν λόγω της διαφορετικής κατεύθυνσης των σπιν που έχουν στον πυρήνα. Στο ορθο-υδρογόνο τα σπιν των δύο ατόμων έχουν παράλληλη κατεύθυνση, ενώ στο παρα-υδρογόνο έχουν αντιπαράλληλη κατεύθυνση. Από αυτές τις δύο καταστάσεις μεγαλύτερη ενέργεια έχει το ορθο-υδρογόνο, επειδή σχηματίζεται μαγνητικό πεδίο. Αυτό το ενιαίο μαγνητικό πεδίο σχηματίζεται από την ένωση δύο επιμέρους μαγνητικών πεδίων που προκύπτουν από την περιστροφή των σπιν. Στο παρα-υδρογόνο δεν έχουμε παραγωγή μαγνητικού πεδίου μιας και τα σπιν κατευθύνονται αντιπαράλληλα.



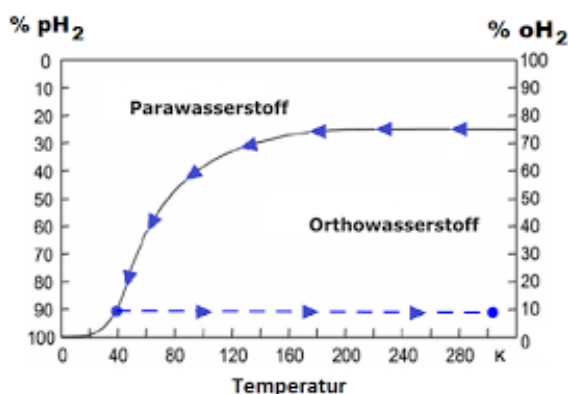
Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση ενός μορίου ορθο-υδρογόνου (δεξιά) και ενός μορίου παρα-υδρογόνου (αριστερά). Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο:

<https://chemtutorial.wordpress.com/2017/04/23/ortho-and-para-hydrogen/>.



Οι δύο αυτές καταστάσεις εμφανίζουν όμως πολλές διαφορές σε φυσικές ιδιότητες. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι τα σημεία τήξεως και ζέσεως, όπου το παρα-υδρογόνο έχει βαθμό τήξης 0,1K μικρότερο σε σχέση με το ορθο-υδρογόνο. Επιπλέον έχουν διαφορές οι οποίες αφορούν την θερμική αγωγιμότητα και την αποθήκευση θερμότητας. Οι διαφορές αυτές παίζουν καίριο ρόλο, διότι συμβάλουν στον προσδιορισμό του ποσοστού περιεκτικότητας του μείγματος.

Στην βιομηχανία και πιο συγκεκριμένα στην παραγωγή του υδρογόνου έχει ιδιαίτερη σημασία η ισορροπία των δύο καταστάσεων. Σε περίπτωση που δεν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας μετατρέπεται ποσότητα της μιας κατάστασης στην άλλη. Κατά την μετατροπή από τη μία κατάσταση στην άλλη ελευθερώνεται μια ποσότητα ενέργειας, η οποία είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα παράγονται 0,08KJ/mol κατά τη μετατροπή ορθο-υδρογόνου σε παρα-υδρογόνο. Η μετατροπή σε παρα-υδρογόνο γίνεται σε συνθήκες ψύξης και με πολύ αργό ρυθμό, λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ των πυρήνων. Γι' αυτό το λόγο γίνεται συχνά χρήση καταλυτών όπως το $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Εικόνα 8: Γραφική αναπαράσταση των ποσοστών ορθο-υδρογόνου και παρα-υδρογόνου σε σχέση με τη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin. Όπως παρατηρούμε στην παραπάνω εικόνα για 0K υπάρχει μόνο παρα-υδρογόνο, ενώ σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας ($T = 25\text{C} = 298\text{K}$) το ορθο-υδρογόνο βρίσκεται σε μία αναλογία 3:1 σε σχέση με το παρα-υδρογόνο.



Φυσικές ιδιότητες

Διαλυτότητα

Το υδρογόνο έχει την ικανότητα να διαλύεται εύκολα και ειδικά σε ναοκρυσταλλικά και άμορφα μέταλλα, όπως για παράδειγμα το παλλάδιο, εμφανίζει υψηλά ποσοστά διαλυτότητας. Η διαλυτότητά του επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από ακαθαρσίες, όπως για παράδειγμα αυτή του υδρογόνου που σε μέταλλα αυξάνεται με την ύπαρξη τοπικών διαστρεβλώσεων ή ακαθαρσιών. Αυτή η ιδιότητα έχει ιδιαίτερη σημασία για τον σχεδιασμό αγωγών και δεξαμενών αποθήκευσης, διότι λόγω αυτής προκαλείται ευθραυστότητα των μετάλλων. Η διαλυτότητα του υδρογόνου σε νερό είναι 1,6mg/l.

Πυκνότητα

Την πιο αξιοσημείωτη ιδιότητα του υδρογόνου αποτελεί η πυκνότητα του. Για συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 0°C η πυκνότητα του είναι $0,089886 \frac{kg}{m^3}$. Γι' αυτό το λόγο, επειδή είναι πολύ ελαφρύτερο του αέρα (ο αέρας έχει 10 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα σε σχέση με το υδρογόνο), εμφανίζει δυνάμεις πλευστότητας και τις περισσότερες φορές, πριν γίνει η χρήση του, πρέπει να γίνει συμπύκνωση ή υγροποίηση του.

Διάχυση

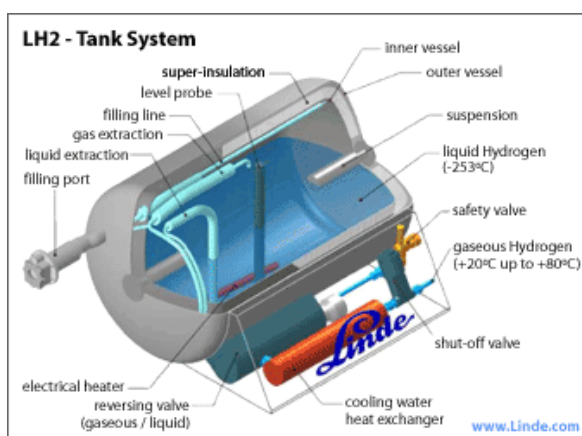
Το υδρογόνο χαρακτηρίζεται έντονα από τη μικρή μάζα που έχει, γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον. Χάρη στη μικρή μάζα του έχει την υψηλότερη ικανότητα διάχυσης από όλα τα αέρια. Η ικανότητά του αυτή του δίνει τη δυνατότητα να μπορεί να αποδράσει από κιβώτια αποθήκευσης, που άλλα αέρια δεν μπορούν. Λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα ασφαλείας διαπιστώνουμε πως παρ' όλο που το υδρογόνο μπορεί να ξεφύγει από το δοχείο που είχε προηγουμένως αποθηκευτεί, λόγω της άνωσης και της μεγάλης διαχυτικής ικανότητας που έχει, δεν είναι εύφλεκτο όταν αναμειγνύεται με τον αέρα. Σε αντίθετη περίπτωση που ο αέρας εισέλθει στο δοχείο, τότε δημιουργείται ένα εύφλεκτο και επικίνδυνο μείγμα.



Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου

Λόγω της μικρής χρήσης του, δεν συναντάμε μεγάλα αποθηκευτικά μέσα H_2 σε ανοιχτούς χώρους, αντιθέτως συναντάμε μεγάλα σε χώρους, όπως τα πρατήρια. Μικρής κλίμακας αποθήκευση πραγματοποιείται σήμερα σε μικρού μεγέθους φιάλες υψηλής πίεσης (200bar - 350bar). Λόγω της μικρής πυκνότητας που έχει το H_2 χρειάζεται σχετικά πολύ χώρο. Ειδικά σε περιπτώσεις μεταφοράς είναι απαραίτητη η συμπίεση και αποθήκευσή του σε υγρή ή στερεή μορφή.

Προς το παρόν δεν υπάρχει ακόμα ιδιαίτερη διανομή υδρογόνου σε ιδιώτες. Η διανομή του υδρογόνου γίνεται ακόμα και τώρα μέσω εξελιγμένων αγωγών, δίκτυο υγραερίου, σε καθαρή μορφή ή αναμειγμένο με άλλα εύφλεκτα αέρια. Πρατήρια καυσίμων έχουν ήδη εξελιχθεί και παρέχουν αντλίες υδρογόνου. Σ' αυτές διανέμεται συμπιεσμένο ή και υγρό υδρογόνο σε κινούμενα οχήματα. Τα πρατήρια εφοδιάζονται με βυτιοφόρα οχήματα ή έχουν τοπικό αναμορφωτή ή τοπικό ηλεκτρολύτη, οι οποίοι ανανεώνουν τα ενδιάμεσα αποθέματα. Λόγω της χαμηλής πυκνότητας του υδρογόνου, η μεταφορά του είναι γενικά ασύμφορη και για το λόγο αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιούνται τα ήδη υπάρχοντα δίκτυα μεταφοράς.



Εικόνα 9: Μονάδα αποθήκευσης υδρογόνου. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://www.intechopen.com/books/hydrogen-storage/hydrogen-storage-for-energy-application>.



Χρήσεις υδρογόνου τη σημερινή εποχή

Σήμερα, την περισσότερη χρήση υδρογόνου κάνει η Εθνική Υπηρεσία Αεροναυτικής και Διαστήματος ή αλλιώς NASA. Εδώ και αρκετές δεκαετίες η NASA έχει καταφέρει να αξιοποιεί ορθά και με ασφαλή τρόπο το υδρογόνο προκειμένου να τροφοδοτεί με αυτό τα διαστημόπλοια της. Επιπλέον, το χρησιμοποιεί ως καύσιμο για τα διαστημικά της λεωφορεία και σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια η NASA μελετά και άλλες τεχνολογίες ενέργειας που γίνεται χρήση του υδρογόνου, όπως οι κυψέλες στερεών οξειδίων καυσίμου (SOFC).

Ωστόσο οι κυβερνήσεις παγκοσμίως αλλά και πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες αρχίσαν να ασχολούνται με τις τεχνολογίες υδρογόνου. Οι γνωστές ιαπωνικές αυτοκινητοβιομηχανίες Toyota και Honda έχουν ήδη αρχίσει να μελετούν το ενδεχόμενο παρασκευής αυτοκινήτων που θα έχουν ως καύσιμο το υδρογόνο. Πιστεύουν, ύστερα από έρευνες που επιτέλεσαν, ότι ως το 2050 το υδρογόνο θα καλύπτει το 20% των αναγκών και το 2030 δέκα με δεκαπέντε εκατομμύρια αυτοκίνητα και πεντακόσιες χιλιάδες φορτηγά θα χρησιμοποιούν αυτό ως καύσιμο.

Επιπρόσθετα, το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρέως και στον βιομηχανικό τομέα. Παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι η χρησιμοποίηση του για:

- την παραγωγή χημικών ουσιών,
- την παραγωγή ηλεκτρικών συσκευών,
- την αποθείωση της βενζίνης στα διυλιστήρια,
- την υδρογόνωση στις βιομηχανίες τροφίμων των λιπιδίων και των ελαίων.

Ο στόχος χρήσης του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας είναι η μείωση των εκπομπών CO₂ τάξης μεγέθους 6 γιγατόνων (gTn) και ο περιορισμός σε ποσοστό 20% της παγκόσμιας αύξησης θερμοκρασίας κατά 2°C. Επιπλέον, έχει οριοθετεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως το 2030 η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 50% – 55% και η παραγωγή 10 εκατομμυρίων τόνων υδρογόνου. Για το λόγο αυτό και προκειμένου να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι υπάρχει μεγάλη κινητικότητα στην Ευρώπη την παρούσα χρονική στιγμή με τη Δανία να είναι πρωτοπόρος χώρα, καθώς ανέπτυξε ένα μεγάλο δίκτυο σταθμών υδρογόνου (10 σταθμοί ανεφοδιασμού στρατηγικά τοποθετημένοι).



Το υδρογόνο ως πηγή ενέργειας

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω το υδρογόνο άρχισε να προσελκύει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, καθώς είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που χαρακτηρίζεται από την απουσία παραγωγής ρύπων. Από πολλούς επιστήμονες θεωρείται ότι αποτελεί το καύσιμο του μέλλοντος αντικαθιστώντας τα συμβατικά υγρά και αέρια καύσιμα. Οι σημαντικότεροι λόγοι που καθιστούν το υδρογόνο δημοφιλές είναι οι εξής:

- Αρχικά δε συμβάλλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος, διότι πραγματοποιεί καθαρή καύση. Το μόνο προϊόν, εκτός της θερμότητας που παράγεται με τη χρήση των τεχνολογιών του, είναι το νερό. Είτε καίγεται με καθαρό οξυγόνο είτε με ατμοσφαιρικό αέρα δεν παράγονται ρύποι. Στην 2^η περίπτωση απλά παράγονται σε αμελητέα ποσότητα οξείδια του αζώτου, λόγω της ύπαρξης αζώτου στον ατμοσφαιρικό αέρα ($\approx 75\% - 80\%$).
- Η αφθονία που συναντάται στη φύση. Το υδρογόνο μπορεί να συναντάται σπάνια μόνο του στον πλανήτη μας, ωστόσο βρίσκεται δεσμευμένο στο νερό και στους υδρογονάνθρακες, ενώσεις που υπάρχουν σε τεράστιες ποσότητες.
- Η ασφάλεια κατά τη χρήση του. Σε σταθερές συνηθισμένες συνθήκες περιβάλλοντος το υδρογόνο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα. Επομένως, σε περίπτωση διαρροής ανεβαίνει στην ατμόσφαιρα. Ένα παράδειγμα που καταδεικνύει την ασφάλεια του υδρογόνου συγκριτικά με τις άλλες πηγές ενέργειας είναι ότι σε περίπτωση ανάφλεξης η φλόγα έχει κατεύθυνση προς τα πάνω. Έτσι μπορεί να γίνει ευκολότερα ο περιορισμός της χωρίς την πρόκληση ιδιαίτερων καταστροφών.
- Η ευκολία και η μεγάλη ποικιλία τεχνικών διαχωρισμού του από ενώσεις.
- Η δυνατότητα εξαγωγής του από χημικές ενώσεις σε οποιοδήποτε μέρος, γεγονός που συμβάλει στην αποκεντροποίηση των συστημάτων ενέργειας.
- Η χρήση του που οδηγεί στη μείωση της κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο.
- Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους που είναι ίσο με 120,7 kJ/gr, μια τιμή 2,75 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των καυσίμων που προέρχονται από υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα 1kg υδρογόνου περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2,1kg φυσικού αερίου και 2,8kg βενζίνης, γεγονός που δείχνει ότι έχει την υψηλότερη ενεργειακή απόδοση από όλα τα καύσιμα.



- Η δυσκολία να αυτοαναφλεχθεί σε συνθήκες απουσίας αέρα, με θερμοκρασία ανάφλεξης τους 585°C. Αν λάβουμε υπόψη ότι η θερμοκρασία ανάφλεξης της βενζίνης κυμαίνεται μεταξύ τους 230°C έως 480°C καταλαβαίνουμε ότι το υδρογόνο είναι λιγότερο εύφλεκτο από τα κοινά συμβατικά καύσιμα.

Το υδρογόνο δεν έχει μόνο πλεονεκτήματα, αλλά έχει και πολλά μειονεκτήματα, όπως:

- Το μεγαλύτερο πρόβλημα στη χρήση του υδρογόνου είναι η αποθήκευσή του. Επειδή είναι πολύ ελαφρύτερο του αέρα (πολύ μικρή πυκνότητα) η συμπίεση μιας μεγάλης ποσότητας του σε μια δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων (συνήθως 200bar – 350bar, έως 700bar). Επιπλέον, για τις συνθήκες αποθήκευσης του υδρογόνου απαιτούνται πολύ μικρές θερμοκρασίες ($T = -253^{\circ}\text{C}$). Συνεπώς τα δοχεία αποθήκευσης, όπως αντιλαμβανόμαστε, πρέπει να έχουν μεγάλο σχετικά μέγεθος και υψηλή μηχανική αντοχή.
- Η αναγκαστική μετατροπή του υδρογόνου από αέρια σε στερεή ή υγρή φάση κατά τη μεταφορά του είναι μια διαδικασία που απαιτεί ενέργεια και κόπο.
- Το υψηλό κόστος των τεχνολογιών υδρογόνου (π.χ. κυψέλες καυσίμου) αποτελούν έναν ακόμα περιοριστικό παράγοντα χρήσης του.
- Σήμερα, η τιμή αγοράς του υδρογόνου είναι πολύ υψηλή με αποτέλεσμα να προτιμώνται τα περιορισμένα φυσικά καύσιμα. Αυτό βέβαια εκ των πράγματων αναμένεται να αλλάξει στο άμεσο μέλλον λόγω της περιβαλλοντολογικής κρίσης.
- Τέλος, καθοριστικός παράγοντας που συμβάλει στην αποτρεπτική χρήση του είναι η έλλειψη οργανωμένου δικτύου και εξοπλισμού.



Πρώτες ύλες παραγωγής υδρογόνου

Νερό

Το νερό με χημικό τύπο H_2O είναι η πιο γνωστή ένωση που υπάρχει, καθώς από αυτό εξαρτάται όλη η ζωή στον πλανήτη. Το νερό είναι απαραίτητο για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς είτε φυτικούς, είτε βιοτικούς. Ωστόσο δεν είναι μόνο η αναγκαιότητα του που το κάνει την πιο ευρέως διαδεδομένη ανόργανη χημική ένωση. Το νερό συναντάται σε ποσοστό 70,9% πάνω στη Γη, ποσοστό πολύ μεγαλύτερο από την αμέσως επόμενη ένωση. Συγκεκριμένα, απ' αυτό το ποσοστό του νερού της Γης, το 96,5% είναι στους ωκεανούς και στις θάλασσες, το 1,7% βρίσκεται στα επιφανειακά νερά (λίμνες, ποτάμια, έλη κ.τ.λ. και το 1,7% στις σπηλιές της Ανταρκτικής και της Γροιλανδίας και στα παγοκαλύμματα. Τέλος, ένα μικρότερο ποσοστό που ισούται με 0,001% υπάρχει στα σύννεφα και στην υγρασία της ατμόσφαιρας. Από το 70,9% του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια του πλανήτη μόνο το 2,5% είναι πόσιμο.

Όσον αφορά τη δομή του, το νερό αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου ενωμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς τύπου σ. Η σχετική αναλογία μαζών είναι 2,016:16,000, περίπου δηλαδή 1:8. Τα παραπάνω μόρια ενώνονται μεταξύ τους με τέτοιον τρόπο, ώστε να σχηματίζεται γωνία $104,45^\circ$. Επιπλέον, μπορεί να συναντηθεί και στις τρεις κύριες φάσεις της ύλης. Ως στερεό με το όνομα πάγος μπορεί να συναντηθεί κάτω από τη θερμοκρασία των $0^\circ C$, ως υγρό με το όνομα νερό συναντάται μεταξύ των θερμοκρασιών $0^\circ C$ και $100^\circ C$ και ως αέριο – υδρατμοί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $100^\circ C$.



Εικόνα 10: Νερό. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο:

<https://www.dnc.gr/page/nero-kai-enydatwsh>.



Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι μείγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα, το οποίο είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Το φυσικό αέριο είναι καύσιμο και εξορύσσεται από υπόγειες κοιλότητες, στις οποίες βρίσκεται υπό υψηλή πίεση. Το φυσικό αέριο, στις κοιλότητες αυτές, σχηματίζεται με διαδικασία παρόμοια με αυτή του πετρελαίου.

Η μεταφορά του δεν απαιτεί κάποια επεξεργασία και τα κοιτάσματα φυσικού αερίου βρίσκονται συνήθως μακριά από τα κύρια κέντρα κατανάλωσης. Απόρροια αυτού είναι η ανάγκη για μεταφορά στις ειδικές μονάδες επεξεργασίας. Η μεταφορά του φυσικού αερίου εξαρτάται από την κατάσταση του. Σε αέρια κατάσταση μεταφέρεται με αγωγούς υπό υψηλή πίεση, ενώ σε υγρή κατάσταση μεταφέρεται με πλοία.

Η σύσταση του αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) σε ποσοστό που κυμαίνεται από 70% έως 90%. Επιπλέον, περιέχονται σ' αυτό αιθάνιο (C_2H_6) σε ποσοστό 5 -15%, προπάνιο (C_3H_8) και βουτάνιο (C_4H_{10}) σε ποσοστά <5%. Τέλος, περιέχονται σε πολύ μικρές ποσότητες, σχεδόν αμελητέες, διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , διατομικό άζωτο N_2 , υδρόθειο H_2S κ.τ.λ.



Βιομάζα

Η βιομάζα είναι ύλη με άμεση ή έμμεση βιολογική προέλευση και περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό που προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Πρόκειται ουσιαστικά για το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, καταλοίπων και προϊόντων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία, τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους. Αποτελεί μια καινοτόμο ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες. Οι φυτικοί οργανισμοί μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, ενώ οι ζωικοί οργανισμοί παράγουν την βιομάζα μέσω της τροφής τους, αφού πρωτίστως επεξεργαστεί.



Εικόνα 11: Πέλλετ ξύλου ή αλλιώς ξυλώδης βιομάζα. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο:

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%>

B1.

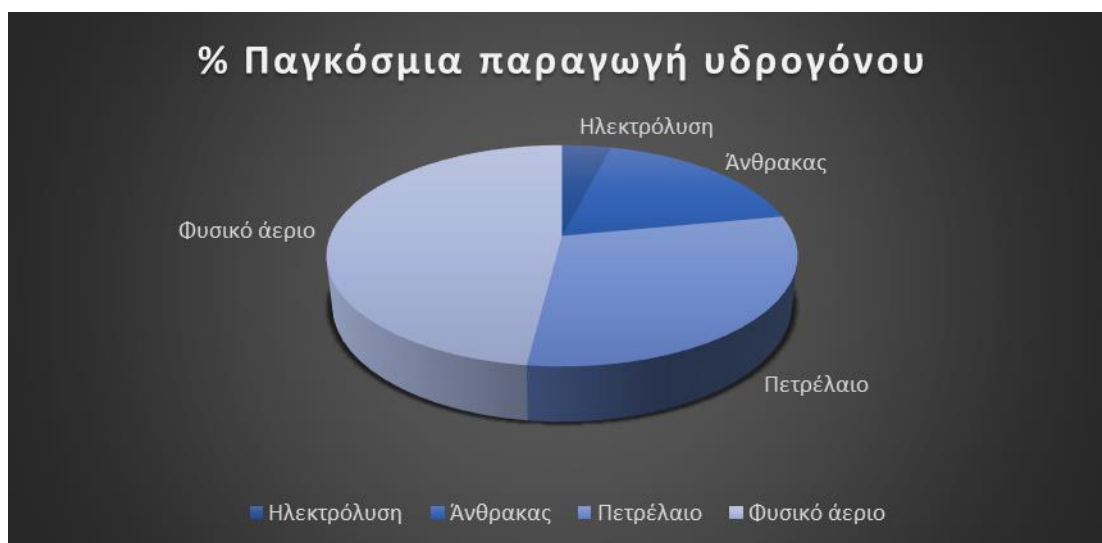


Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

Όπως βλέπουμε το υδρογόνο έχει καίρια σημασία για τον παγκόσμιο ενεργειακό χάρτη με την χρήση του ωστόσο να περιορίζεται στη χημική βιομηχανία. Η χρήση του ως καύσιμο σπανίζει λόγω έλλειψης απαραίτητων υποδομών και λόγω της άστοχης φοβίας που προκαλείται από την πιθανότητα έκρηξης με την παρουσία αέρα. Η φοβία αυτή οφείλεται στην έκρηξη ενός γερμανικού αερόπλοιου, που είχε χρησιμοποιήσει το υδρογόνο ως πηγή ενέργειας, στο Lakehurst του New Jersey. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο βρέθηκε ότι η έκρηξη οφειλόταν στο εξωτερικό ύφασμα του αερόπλοιου που ήταν κατασκευασμένο από ένα υλικό υψηλής ευφλεκτότητας. Όμως το υδρογόνο επειδή είναι πολύ ελαφρύτερο του αέρα έχει ως αποτέλεσμα, σε περίπτωση κάποιας διαρροής, να διασκορπίζεται στην ατμόσφαιρα, χωρίς συνήθως να προκαλούνται σοβαρές επιπτώσεις.

Το υδρογόνο πρόκειται για μια πολύ υψηλής ποιότητας πηγή ενέργειας που μπορεί να βελτιώσει την οικονομική κατάσταση του πλανήτη και θα πρέπει να ενθαρρύνεται η χρήση του αντί να αποφεύγεται. Για την ώρα δεν υπάρχουν ιδιώτες οι οποίοι τροφοδοτούν τον υπόλοιπο κόσμο με υδρογόνο. Η διανομή του γίνεται με εξελεγμένο δίκτυο αγωγών. Πρέπει να επισημανθεί ότι είναι ένας δευτερεύων ενεργειακός φορέας και όχι πρωτεύων. Συνεπώς, πρέπει να παραχθεί από κάποιο άλλο φορέα. Υπάρχουν πολλοί τρόποι να παραχθεί το εμπορικό υδρογόνο με τους τέσσερις κυριότερους να είναι:

- Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης του νερού
- Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου - Υδρογονάνθρακες
- Η αεριοποίηση της βιομάζας
- Η αεριοποίηση του άνθρακα



Γράφιμα (Πίτα) 1: Γράφιμα που απεικονίζει την % παραγωγή υδρογόνου με βάση τις τέσσερις κυριότερες πηγές παραγωγής υδρογόνου (Φυσικό αέριο: 48%, πετρέλαιο: 30%, άνθρακας: 18%, ηλεκτρόλυση: 4%).

Οι παράγοντες που θα συμβάλλουν καθοριστικά στην επιλογή κάποιας από τις παραπάνω μεθόδους είναι:

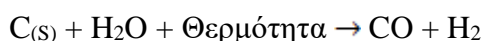
- Η ωριμότητα της εκάστοτε τεχνολογίας. Καθεμιά από τις παραπάνω τεχνολογίες βρίσκεται σε διαφορετικό στάδιο ανάπτυξης και χαρακτηρίζεται από μια πληθώρα τεχνοοικονομικών προκλήσεων. Συνεπώς, θα πρέπει να γίνει χρήση τεχνολογιών που έχει ολοκληρωθεί η μελέτη τους και δεν βρίσκονται σε ασταθές στάδιο.
- Η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. Δεν μπορεί παραδείγματος χάρι να παράγεται υδρογόνο μέσω της αναμόρφωσης φυσικού αερίου αν δεν υπάρχουν επαρκή αποθέματα του.
- Το κόστος της κάθε τεχνολογίας. Η πρόσβαση σε φτηνή ενέργεια αποτελεί τον σημαντικότερο πυλώνα για την επιτυχία μιας βιομηχανίας. Γι' αυτόν το λόγο πολλές βιομηχανίες πριν ακόμα ξεκινήσουν την παραγωγή επιλέγουν στρατηγικά την περιοχή εγκατάστασης των υποδομών τους και την πηγή ενέργειας που θα χρησιμοποιήσουν.



Αεριοποίηση άνθρακα

Η μέθοδος αυτή εμφανίζει αρκετές ομοιότητες με την μέθοδο της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου που θα αναλύσουμε πιο κάτω. Στη μέθοδο αυτή ο άνθρακας αναμορφώνεται με τη χρήση διαφορετικών διεργασιών αεριοποίησης (π.χ. χρήση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, χρήση αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης κ.τ.λ), με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου. Ουσιαστικά πρόκειται για μία διεργασία κατά την οποία ο στερεός άνθρακας υφίσταται εξάχνωση (διαδικασία μετατροπής ενός σώματος από στερεή σε αέρια φάση).

Το αέριο μείγμα που προκύπτει αποτελείται κυρίως από H_2 (υδρογόνο) , CO (μονοξείδιο του άνθρακα), CO_2 (διοξείδιο του άνθρακα) και CH_4 (μεθάνιο). Συνεπώς θα πρέπει να γίνει συλλογή και αποθήκευση του CO_2 , μιας και είναι ένας από τους σημαντικότερους ρύπους που είναι υπεύθυνοι για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι:



Αναλόγως την μέθοδο αεριοποίησης που θα χρησιμοποιηθεί θα παραχθεί αέριο μείγμα με διαφορετική σύσταση. Δηλαδή, η αναλογία άνθρακα - οξυγόνου ($C : O$) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή μεθόδου αεριοποίησης και κατ' επέκταση από την χρήση των επιμέρους αντιδραστήρων. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι ενδόθερμες, άρα απαιτείται παροχή ενέργειας στους αντιδραστήρες προκειμένου να παραχθεί το αέριο μείγμα, γεγονός που αυξάνει άμεσα το κόστος αυτής της μεθόδου. Γενικά είναι μια μέθοδος που δεν προτιμάται ιδιαίτερα λόγω του υψηλού κόστους που απαιτείται για να παραχθεί το υδρογόνο. Το κόστος αυξάνεται δραματικά λόγω της αναγκαιότητας καθαρισμού του υδρογόνου για την απομάκρυνση των προσμίξεων, της ύπαρξης του αεριοποιητή και των απαιτούμενων ποσοτήτων O_2 για την επιτέλεση της αντίδρασης. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι η μέθοδος αυτή είναι δημοφιλής στις περιπτώσεις που το φυσικό αέριο έχει υψηλή τιμή.



Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα (Πετρέλαιο)

Το πετρέλαιο ή και μαύρος χρυσός, είναι παχύρρευστο, μαύρο ή βαθύ καφετί ή πρασινωπό υγρό πέτρωμα, που αποτελεί στη σημερινή εποχή τη σπουδαιότερη φυσική πηγή ενέργειας, που είναι υπό εξάντληση. Αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αρωματικές ενώσεις, κ.λπ.) και σε μικρότερο ποσοστό από θειούχες και αζωτούχες ενώσεις.

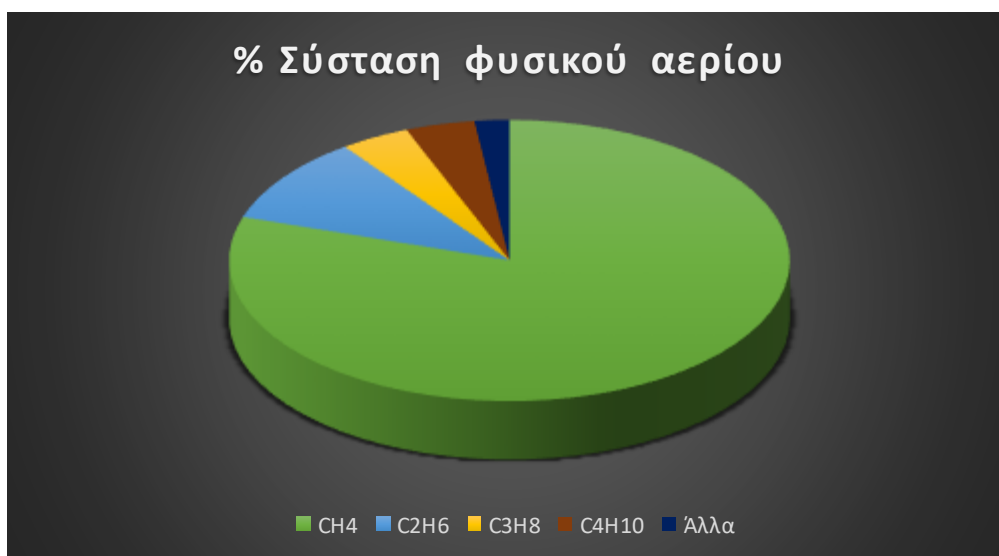
Ο λόγος που γίνεται αναφορά στο πετρέλαιο είναι ότι το υδρογόνο παράγεται εύκολα από την αναμόρφωση του πετρελαίου, της βενζίνης, και τη μεθανόλης. Μερικά από τα προϊόντα απόσταξης του πετρελαίου περιέχουν μεθάνιο, το οποίο αποτελεί το αντιδρών για την παραγωγή υδρογόνου. Η διεργασία αυτή, παραγωγής υδρογόνου από μεθάνιο πετρελαϊκής προέλευσης, μοιάζει αρκετά με τη μέθοδο της μερικής οξείδωσης που θα αναλυθεί παρακάτω. Απαιτεί τη χρήση καθαρού οξυγόνου, και όπως στην περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Αυτή η πληθώρα μειονεκτημάτων ανάγκασε τις πετροχημικές βιομηχανίες να εστιάσουν το ενδιαφέρον τους στην ανάπτυξη τεχνολογιών απομάκρυνσης και δέσμευσης του άνθρακα. Αυτή η μη-καταλυτική διεργασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ των 1300°C - 1500 °C και σε πιέσεις 30 bar με 100 bar.



Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα μείγμα υδρογονανθράκων που βρίσκεται στην αέρια φάση. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, ωστόσο υπάρχουν ποσότητες αιθανίου, προπανίου και βουτανίου, καθώς και διοξειδίου του άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, ήλιου και υδρόθειου. Το φυσικό αέριο αποτελεί την πιο πολυχρησιμοποιημένη πηγή παραγωγής υδρογόνου. Η ευκολία διαχείρισης του σε συνδυασμό με την ελάχιστη παραγωγή ρύπων (διοξείδιο του άνθρακα) την καθιστούν αποτελεσματική πηγή παραγωγής. Η παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο γίνεται με τρεις τρόπους, οι οποίοι είναι:

- Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (Methane Steam Reforming -MSR),
- Η μερική οξείδωση (CPO)
- Η αυτόματη αναμόρφωση (ATR).



Γράφημα (Πίτα) 2: Γράφημα που απεικονίζει την % σύσταση του φυσικού αερίου.



Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό

Η αναμόρφωση του μεθανίου είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται πιο συχνά. Αν γίνει παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο κατά 95% θα γίνει χρήση της μεθόδου αυτής, διότι είναι η οικονομικότερη και φιλικότερη προς το περιβάλλον. Συγκεκριμένα το κόστος παραγωγής υδρογόνου με τη χρήση αυτής της μεθόδου ανέρχεται στο ποσό των 2,5 € ανά κιλό υδρογόνου. Η τιμή αυτή συγκριτικά με την τιμή παραγωγής υδρογόνου από άλλες πηγές είναι το λιγότερο υποτριπλάσια. Κατά την εφαρμογή της γίνεται ενδόθερμη αναμόρφωση του φυσικού αερίου, με σκοπό την παραγωγή αέριου μείγματος αποτελούμενο κυρίως από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα.

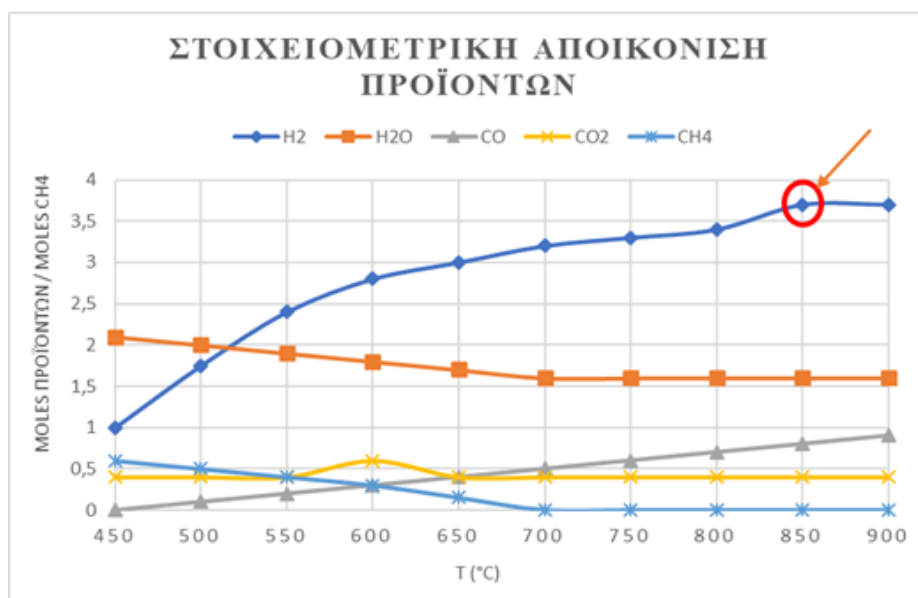
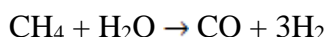


Εικόνα 12: Βιομηχανική εγκατάσταση παραγωγής υδρογόνου με τη μέθοδο αναμόρφωσης μεθανίου. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://www.h2-view.com/story/maximising-hydrogen-production-on-smrs>.

Αρχικά απαιτείται αποθείωση του φυσικού αερίου και απομάκρυνση όλων των ενώσεων που το αποτελούν πλην του μεθανίου. Η αναμόρφωση που γίνεται αφορά το μεθάνιο, με συγκεκριμένη θερμοκρασία εισόδου, ($T_{\text{εισόδου CH}_4 \text{ στη διεργασία}} = 440^\circ\text{C}$ έως 550°C) οπότε επιβάλλεται η απομάκρυνση όλων των υπόλοιπων συστατικών. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε συνθήκες θερμοκρασίας $T > 450^\circ\text{C}$ και πίεσης $P = 2,5\text{MPa}$ με 3MPa . Η μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου (η βέλτιστη απόδοση) παράγεται για θερμοκρασία $T = 850^\circ\text{C}$.

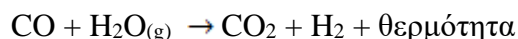


Πολλές φορές για να επιτυγχάνουμε τη διαδικασία αντίδρασης ή για να μειώσουμε την ελάχιστη θερμοκρασία και κατ' επέκταση την ενέργεια που απαιτείται, γίνεται χρήση καταλυτών από μέταλλα της 8^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα όπως το νικέλιο και ο σίδηρος. Μάλιστα το νικέλιο είναι το πιο αποτελεσματικό. Η κύρια αντίδραση που πραγματοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου είναι η εξής:

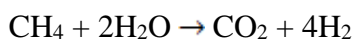


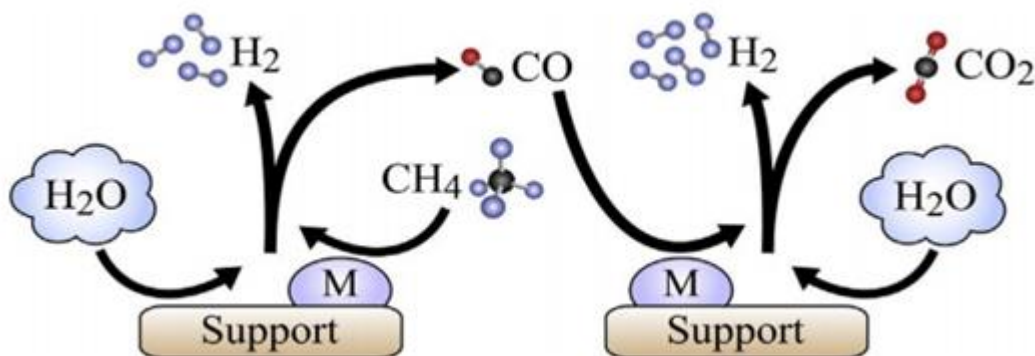
Γράφημα 3: Γράφημα που απεικονίζει τη σύσταση του παραγόμενου αέριου μείγματος κατά την αναμόρφωση του μεθανίου στοιχειομετρικά.

Το αέριο σύνθεσης που παράγεται από την αντίδραση αποτελείται από $\approx 12\%$ μονοξείδιο του άνθρακα CO. Το CO είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο και ιδιαίτερα τοξικό αέριο για τον άνθρωπο, ακόμα και σε μικρές ποσότητες. Γι' αυτό το λόγο είναι αναγκαία η μετατροπή του σε διοξείδιο του άνθρακα CO₂. Είναι προφανές ότι το CO₂ θα απομακρυνθεί από τη διεργασία και θα συλλεχθεί μιας και είναι από τους σοβαρότερους ρύπους. Υπάρχει όμως μια αντίδραση, η μετατόπιση του υδραερίου, που απαιτεί περίσσεια ατμού και όχι μόνο γίνεται η παραπάνω μετατροπή αλλά παράγεται και υδρογόνο. Η αντίδραση αυτή είναι η εξής:



Συνεπώς, η συνολική αντίδραση παραγωγής υδρογόνου από μεθάνιο είναι:





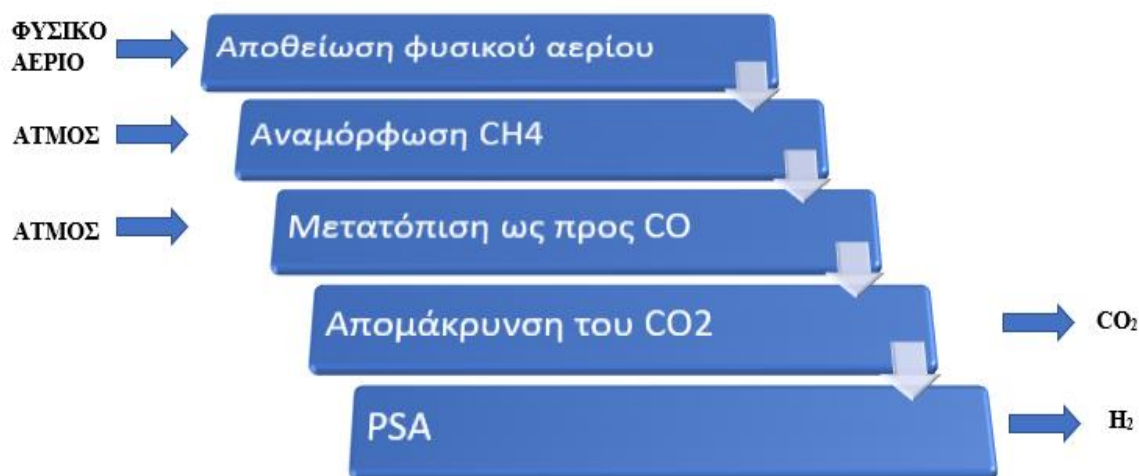
Εικόνα 13: Συνολική απεικόνιση της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου.

Αφού πραγματοποιηθεί η αντίδραση είναι απαραίτητος ο καθαρισμός του αέριου μείγματος. Αυτή είναι μια απαραίτητη διαδικασία, επειδή οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν την ικανότητα αντίδρασης με ενώσεις θείου, χλωρίου και αλογόνων. Γι' αυτό το λόγο κατασκευάζεται επιπλέον μια εγκατάσταση επεξεργασίας του προϊόντος μετά τον αντιδραστήρα. Στο τέλος της εγκατάστασης προκειμένου να παραχθεί 100% καθαρότητας υδρογόνο είναι αναγκαία η δημιουργία μιας στήλης PSA.

Η διαχωριστική στήλη PSA (PRESSURE SWING ABSORPTION) βοηθάει στην απομάκρυνση των ακαθαρσιών, με σκοπό της παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος H_2 . Σ' αυτή συμβαίνουν τέσσερις διεργασίες:

1. Η Συμπύεση
2. Η λειτουργία
3. Η αποσυμπύεση
4. Η αναγέννηση

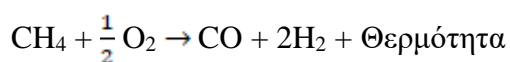
Οι τέσσερις διαδικασίες πραγματοποιούνται διαδοχικά η μία μετά την άλλη και όχι παράλληλα. Κάθε διαδικασία συνήθως πραγματοποιείται σε διαφορετική στήλη και πάντα τουλάχιστον μία στήλη λειτουργεί. Σε περίπτωση που δεν λειτουργεί καμία στήλη, παύει η λειτουργία της PSA και εμφανίζονται προβλήματα στην παραγωγή του προϊόντος. Κάθε στήλη αποτελείται από πληρωτικό υλικό, συνήθως χρησιμοποιείται ζεόλιθος 5A, που δεσμεύει τις ακαθαρσίες και τις αποβάλλει. Ένας κύκλος, δηλαδή η πραγματοποίηση και των τεσσάρων διεργασιών πραγματοποιούνται συνήθως σε δέκα λεπτά.



Εικόνα 14: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης φυσικού αερίου με ατμό.

Μερική οξείδωση

Η μερική οξείδωση είναι μια διεργασία που εφαρμόζεται κυρίως στα διυλιστήρια με σκοπό την μετατροπή των παραπροϊόντων των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο, νερό, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Ουσιαστικά σε αυτή την διεργασία πραγματοποιείται μερική καύση των καυσίμων με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου από μεθάνιο. Σε αυτή την μέθοδο επιτελείται εξώθερμη αντίδραση, γι' αυτό και δεν χρειάζεται κατά τον σχεδιασμό της εγκατάστασης τμήμα εξοπλισμού που να παρέχει θερμότητα στον αντιδραστήρα. Η αντίδραση, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τη χρήση καταλυτών είτε χωρίς, είναι η εξής:



Αφού πραγματοποιηθεί η διαδικασία της μερικής οξείδωσης είναι αναγκαία μία διεργασία αποθείωσης, μετατόπισης προς CO και απομάκρυνσης του ρύπου CO₂. Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης των βαρέων υδρογονανθράκων αφορά μόνο στην παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα.



Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη μετατροπή του μεθανίου είναι μια διεργασία κατά την οποία συνδυάζονται οι διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης. Με χρήση της μεθόδου αυτής υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης μετατροπής του μεθανίου σε ποσοστό 60% με 65% με εκλεκτικότητα 80% ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Η αντίδραση μετατροπής σε H_2 πραγματοποιείται στους $850^\circ C$ και όλη η διεργασία στηρίζεται είτε στους μηχανισμούς της διαδοχικής καύσης - αναμόρφωσης του μεθανίου είτε της άμεσης μερικής οξείδωσης. Στην 1^η περίπτωση το CH_4 οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O , ενώ παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Στη 2^η περίπτωση το CH_4 οξειδώνεται μερικώς και παράγονται μόρια CO_2 και H_2O . Επιπλέον, τα μόρια αυτά μπορούν να παραχθούν και μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση του CO και του H_2 . Καθεμία από τις παραπάνω διεργασίες έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα αλλά και προκλήσεις.

Εάν χρησιμοποιηθεί ο μηχανισμός της διαδοχικής καύσης - αναμόρφωσης του μεθανίου για την εφαρμογή της μεθόδου αυτόθερμης αναμόρφωσης τα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

- Η υψηλή απόδοση,
- Το χαμηλό κόστος για μικρές μονάδες συγκριτικά με άλλες μεθόδους,
- Οι ελάχιστες έως και μηδενικές εκπομπές ρύπων.

Εάν χρησιμοποιηθεί ο μηχανισμός της διαδοχικής καύσης - αναμόρφωσης του μεθανίου για την εφαρμογή της μεθόδου αυτόθερμης αναμόρφωσης τα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- Το υψηλό κόστος για μεγάλες μονάδες συγκριτικά με άλλες μεθόδους,
- Η πολυπλοκότητα του συστήματος,
- Η ευαισθησία του μηχανισμού στην ποιότητα του φυσικού αερίου.

Εάν χρησιμοποιηθεί ο μηχανισμός της άμεσης μερικής οξείδωσης του μεθανίου για την εφαρμογή της μεθόδου αυτόθερμης αναμόρφωσης τα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

- Οι μικρές απαιτήσεις σε χώρο,
- Το χαμηλό κόστος για μεγάλες μονάδες συγκριτικά με άλλες μεθόδους,
- Η απουσία πολυπλοκότητας του συστήματος.



Εάν χρησιμοποιηθεί ο μηχανισμός της άμεσης μερικής οξειδωσης του μεθανίου για την εφαρμογή της μεθόδου αυτόθερμης αναμόρφωσης τα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- Η χαμηλότερη απόδοση συγκριτικά με την SMR (διεργασία καύσης - αναμόρφωσης του μεθανίου),
- Το υψηλό κόστος για μικρές μονάδες συγκριτικά με άλλες μεθόδους,
- Οι παραγωγή εκπομπών ρύπων,
- Η αναγκαιότητα κατασκευής εξοπλισμού καθαρισμού του παραγόμενου προϊόντος (υδρογόνου) από τυχόν προσμίξεις.

Η κατανεμημένη (μη-αποκεντρωμένη) παραγωγή χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το φυσικό αέριο θα μπορούσε να είναι η χαμηλότερου κόστους επιλογή κατά τη διάρκεια μετάβασης στην εποχή της οικονομίας υδρογόνου. Η κύρια πρόκληση είναι να αναπτυχθεί μια συσκευή παραγωγής υδρογόνου με αποδεδειγμένη ικανότητα να μπορεί να παρασκευαστεί μαζικά και να λειτουργεί αξιόπιστα και ακίνδυνα με όσο το δυνατό μικρότερη περιοδική συντήρηση. Ειδικότερα, και όσον αφορά στην ικανότητα για μαζική παραγωγή, αυτή απαιτείται προκειμένου να ικανοποιηθεί η ζήτηση κατά τη διάρκεια της μετάβασης στην οικονομία του υδρογόνου και να ελαχιστοποιηθεί το κόστος παραγωγής (οικονομία κλίμακας).

Αυτές οι μονάδες θα πρέπει αρχικά να διακρίνονται από την υψηλή απόδοση που θα πρέπει να επιτυγχάνουν και να συμπεριλαμβάνουν όλα εκείνα τα απαραίτητα βοηθητικά υποσυστήματα προκειμένου να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις για υψηλής καθαρότητας υδρογόνου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου. Η τεχνολογία για τη διεργασία της ατμοαναμόρφωσης είναι διαθέσιμη για αυτήν την εφαρμογή. Εάν θα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η μερική οξειδωση ή η αυτόθερμη αναμόρφωση για τη κατανεμημένη παραγωγή του υδρογόνου φαίνεται να εξαρτάται από την ανάπτυξη νέων μεθόδων για την ανάκτηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή το διαχωρισμό του παραγόμενου υδρογόνου από το άζωτο.



Παραγωγή υδρογόνου από Βιομάζα

Γενικά, η βιομάζα θεωρείται μια από τις κυριότερες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας σε εγχώριο αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο για τους λόγους, οι οποίοι θα αναφερθούν παρακάτω. Αρχικά, η διεργασία καύσης της βιομάζας, αντίθετα με τα ορυκτά καύσιμα, δεν συνεισφέρει επιβαρυντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς η διεργασία του περιλαμβάνει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα, διότι οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για την παροχή βιομάζας δημιουργώντας έναν κλειστό κύκλο άνθρακα. Πρέπει, επίσης να σημειωθεί ότι εκτός από τη μηδενική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα που βλάπτει το περιβάλλον έχει και μηδενική εκπομπή διοξειδίου του θείου που είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο της όξινης βροχής.

Έπειτα, σε εθνικό επίπεδο η βιομάζα είναι μια εγχωρία πηγή ενέργειας που σημαίνει ότι η χρησιμοποίηση της μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και ταυτόχρονα σε πολλά οικονομικά οφέλη. Τα οικονομικά οφέλη μπορούν να προκύψουν, είτε από την απαλλαγή των ορυκτών καυσίμων ως κύρια πηγή ενέργειας λόγω της συνεχώς αυξανόμενης τιμής τους, είτε από την αυξημένη γεωργική απασχόληση με την χρήση νέων καλλιεργειών, που θα προκύψει από την χρήση της βιομάζας. Στη σημερινή εποχή οι διαθέσιμες τεχνικές για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες, στις θερμοχημικές και στις βιολογικές διεργασίες. Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η βιομάζα είναι μία νέα ανανεώσιμη πηγή ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου που με περαιτέρω ανάπτυξη των τεχνολογιών αξιοποίησής της, θα μπορέσει να κυριαρχήσει στη διαρκώς αναπτυσσόμενη οικονομία του υδρογόνου.



Μέθοδος 1^η Υδρογόνο από πυρόλυση της βιομάζας

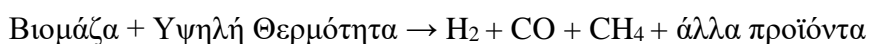
Η πρώτη μέθοδο που θα αναφερθούμε για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα είναι η πυρόλυση της βιομάζας. Ως πυρόλυση της βιομάζας μπορούμε να ονομάσουμε την θερμοχημική διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε υγρό πετρέλαιο, στερεά υπολείμματα ζωικού άνθρακα ή και αέρια προϊόντα (πχ $C_2H_4O_2$, C_3H_6O και CH_3OH για $T = 400^\circ C - 500^\circ C$ και $P = 0,1 MPa - 0,5 MPa$).

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί περαιτέρω να διαφοροποιηθεί-κατηγοριοποιηθεί σε αργή και ταχεία. Στην ταχεία πυρόλυση γνωστή και ως “flash” πυρόλυση προσανατολίζουμε τη διαδικασία για την παραγωγή βιοελαίου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η απόδοση αυτής την μεθόδου είναι αρκετή, ώστε να μπορέσει να ανταγωνιστεί ή ακόμα και να αντικαταστήσει τις μεθόδους που χρησιμοποιούν τους μη ανανεώσιμους ορυκτούς πόρους ως καύσιμα. Τα προϊόντα του συγκεκριμένου είδους πυρόλυσης μπορεί να είναι αέρια, υγρά ακόμα και στερεά. Πιο αναλυτικά τα αέρια προϊόντα περιλαμβάνουν H_2 , CH_4 , CO , CO_2 και άλλα αέρια ανάλογα με την οργανική φύση της βιομάζας, τα υγρά προϊόντα περιλαμβάνουν πίσσα και λάδια που παραμένουν σε υγρή μορφή (πχ C_3H_6O , CH_3COOH , σε $T = 20^\circ C - 25^\circ C$) και τα στερεά προϊόντα που αποτελούνται κυρίως από προσροφητικό άνθρακα και άλλα αδρανή συστατικά.

Γενικά, οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση και τη σύσταση των πτητικών κλασμάτων που λαμβάνονται από την πυρόλυση είναι:

1. Το είδος τροφοδοσίας
2. Η χημική σύσταση και δομή της τροφοδοσίας
3. Το μέγεθος σωματιδίων
4. Η θερμοκρασία και μεταβολή της συναρτήσει του χρόνου
5. Η πίεση
6. Η διάταξη αντιδραστήρα.

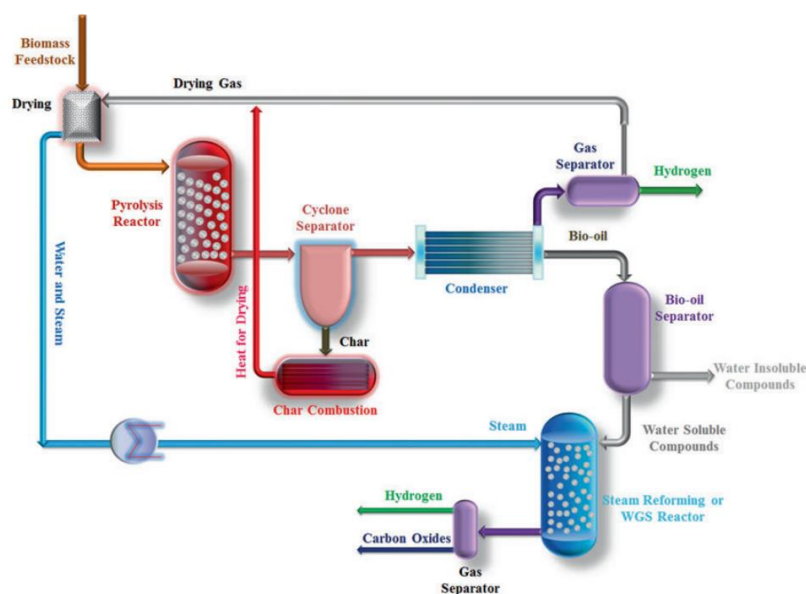
Όπως φαίνεται στα παραπάνω η τεχνολογία της πυρόλυσης βιομάζας έχει σχεδιαστεί γύρω από την παραγωγή βιοκαυσίμων, ώστε η παραγωγή υδρογόνου να μπορεί να παραχθεί απευθείας μέσω της ταχείας πυρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και επαρκή χρόνο παραμονής.





Όπως βλέπουμε τα προϊόντα της πυρόλυσης της βιομάζας εκτός από το υδρογόνο (H_2) είναι το μεθάνιο (CH_4), το μονοξείδιο (CO) και άλλα προϊόντα σε μικρές ποσότητες. Η αξιοποίηση του μεθανίου (CH_4) σε αναμόρφωση με ατμό μπορεί να μας βοηθήσει να παράγουμε ακόμα πιο πολύ υδρογόνο ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$), ενώ με την Water-Gas Shift αντίδραση ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) μπορούμε να αξιοποιήσουμε το μονοξείδιο (CO) του άνθρακα.

Για να κλείσουμε τον κύκλο του άνθρακα και να παράγουμε ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου (CH_4) μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την υδρόλυση του νερού για την μεθανοποίηση ($CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$) του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Μάλιστα, ακόμα και τα πετρελαιοειδή όπως το έλαιο της πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τον διαχωρισμό τους σε δυο φάσεις, με την φάση η οποία είναι διαλυτή στο νερό να χρησιμοποιείται για την περεταίρω παραγωγή υδρογόνου. Από πειραματικά δεδομένα έχει προκύψει ότι οι καταλύτες που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν στην διεργασία της πυρόλυσης θα πρέπει να περιέχουν νικέλιο Ni καθώς δίνουν την μέγιστη σε υδρογόνο απόδοση που μπορεί να φτάσει ακόμα και 85%.



Εικόνα 15: Πυρόλυση βιομάζας. Το διάγραμμα προήλθε από την εργασία με τίτλο «Hydrogen Production Through Pyrolysis» των Ali Bakhtyari Mohammad, Amin Makarem Mohammad και Reza Rahimpour που δημοσιεύθηκε στις 10 Οκτώβρη 2017.



Το κόστος παραγωγής του υδρογόνου σύμφωνα με τους Padró και V.Putsche στην δημοσίευση τους στο National Renewable Energy Laboratory από πυρόλυση της βιομάζας ανέρχεται από US (\$) 8.86/GJ έως US (\$) 15.52/GJ, ανάλογα με το μέγεθος της μονάδας και το είδος της βιομάζας.

Τύπος εγκατάστασης/Μέγεθος (million Nm ³ /d)	Αναφορά	Συγκεκριμένη συνολική επένδυση κεφαλαίου (\$/GJ)	Τιμή Υδρογόνου (\$/GJ)	Τιμή βιομάζας (\$/ξηρό τόνο)
Πυρόλυση βιομάζας				
1.014	Mann 1995	14.94	12.42	46.30
0.304	Mann 1995	17.14	12.92	16.50
0.030	Mann 1995	26.05	15.52	16.50
0.811	Mann 1995	16.74	8.86	46.30
2.43	Mann 1995	19.31	10.11	16.50
0.024	Mann 1995	30.66	12.73	16.50

Πίνακας 1: Πίνακας που παρουσιάζει το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από πυρόλυση βιομάζας. Ο εν λόγω πίνακας προήλθε από την εργασία με τίτλο «Survey of the Economics of Hydrogen Technologies» του National Renewable Energy Laboratory. Την εργασία πραγματοποίησαν οι C.E.G. Padró και V. Putsche το Σεπτέμβριο του 1999.

Σε σύγκριση με το κόστος παραγωγής υδρογόνου με συστήματα που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως φωτοβολταϊκά και αιολικά με ηλεκτρόλυση η τιμή του υδρογόνου ανέρχεται από US(\$) 20.2/GJ έως US(\$) 41.8/GJ.



Τύπος εγκατάστασης/Μέγεθος (million Nm ³ /d)	Αναφορά	Συγκεκριμένη συνολική επένδυση κεφαλαίου (\$/GJ)	Τιμή Υδρογόνου (\$/GJ)
Για μικρές εγκαταστάσεις:			
Φωτοβολταϊκά			
0.195(2000)	Mann et al.1998	485.8	41.8
0.209(2010)	Mann et al.1998	242	24.8
Αιολικά:			
0.247(2000)	Mann et al.1998	158.6	20.2
0.279(2010)	Mann et al.1998	92.5	11.0

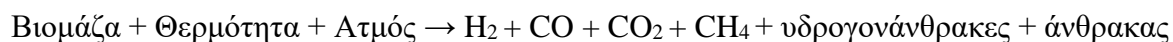
Πίνακας 2: Πίνακας που παρουσιάζει το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από ηλεκτρόλυση του νερού. Ο εν λόγω πίνακας προήλθε από την εργασία με τίτλο «Survey of the Economics of Hydrogen Technologies» του National Renewable Energy Laboratory. Την εργασία πραγματοποίησαν οι C.E.G. Padró και V. Putsche το Σεπτέμβριο του 1999.

Συμπερασματικά παρατηρούμε ότι η πυρόλυση της βιομάζας αποτελεί μια ανταγωνιστική μέθοδο για παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.



Μέθοδος 2^η Υδρογόνο από αεριοποίηση βιομάζας

Η δεύτερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα είναι η αεριοποίηση της σε υψηλές θερμοκρασίες (>700°C) χωρίς να σημαίνει την αποτέφρωσή της. Τα συστατικά της βιομάζας υπόκεινται σε μερική οξείδωση, η οποία οδηγεί σε παραγωγή αερίων και άνθρακα. Ο άνθρακας τελικά ανάγεται προς σχηματισμό H₂, CO, CO₂ και CH₄. Η μετατροπή αυτή εκφράζεται ως εξής:



Σε αντίθεση με την πρώτη μέθοδο της πυρόλυσης, η αεριοποίηση στερεάς βιομάζας διεξάγεται παρουσία αέρα η οποία είναι η πιο συνήθης και οικονομική επιλογή. Τα παραγόμενα αέρια ή syngas με θερμογόνο δύναμη κατά μέσο όρο 4,5-5,5 MJ/ m³ είναι δυνατό να οδηγηθούν σε αναμόρφωση με ατμό για παραγωγή υδρογόνου και αυτή η διαδικασία βελτιώνεται με την αντίδραση Water – Gas Shift. Η αεριοποίηση μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομάζα με περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη του 35 %.

Προβλήματα κατά την αεριοποίηση

Η πίσσα αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες στην αεριοποίηση της βιομάζας, καθώς η ανεπιθύμητη πίσσα ενδεχομένως να προκαλέσει δημιουργία αεροζόλ και πολυμερισμό σε πολυπλοκότερη δομή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην ευνοείται η παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης με ατμό.

Ορισμένες ενέργειες που οδηγούν στην ελαχιστοποίηση του σχηματισμού πίσσας είναι οι εξής:

- η κατάλληλη λειτουργία και ο έλεγχος μπορεί να συμβάλλουν στην πρόληψη και αποφυγή του προβλήματος,
- Με τον ιδανικό σχεδιασμό του αεριοποιητή ελαχιστοποιείται η παραγωγή πίσσας
- Με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών βελτιώνεται η ποιότητα του αέριου προϊόντος και η απόδοση της αντίδρασης,
- Με την ορθή ρύθμιση και έλεγχο των παραμέτρων λειτουργίας όπως η θερμοκρασία, το αντιδραστήριο αεριοποίησης και ο χρόνος παραμονής.



Ωστόσο ο σχηματισμός της πίσσας δεν είναι το μόνο ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί. Επιπλέον, κατά την αεριοποίηση σχηματίζεται τέφρα η οποία έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει εναπόθεση, πυροσυσσωμάτωση, απόφραξη και συσσωμάτωση. Για να επιλυθούν τα προβλήματα που προκαλούνται από την τέφρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, πραγματοποιούνται οι διεργασίες της κλασματικής απόσταξης και της εκπλυσιμότητας. Η κλασματική απόσταξη που αναφέραμε μπορεί όμως να επιβαρύνει την ποιότητα της τέφρας που απομένει. Γι' αυτό το λόγο προτιμάται η εκπλυσιμότητα που απομακρύνει τα ανόργανα συστατικά της βιομάζας και βελτιώνει την ποιότητα της τέφρας.

Σύμφωνα με την Agroenergy (<http://www.agroenergy.gr/>) τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της Αεριοποίησης της βιομάζας είναι:

Πλεονεκτήματα:

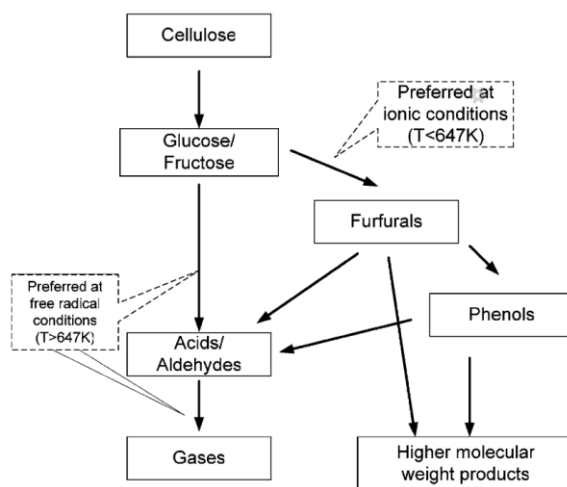
- Μείωση αναγκών για κατασκευή ΧΥΤΑ
- Μείωση εκπομπών μεθανίου από την αποσύνθεση απόβλητης και υπολειμματικής βιομάζας
- Μείωση κινδύνου μόλυνσης υδροφόρου ορίζοντα
- Ενίσχυση προγραμμάτων ανακύκλωσης
- Μείωση αναγκών για ορυκτά καύσιμα
- Εύκολη επεξεργασία πρώτης ύλης

Μειονεκτήματα:

- Η δυνατότητα προμήθειας των πρώτων υλών για την λειτουργία του εργοστασίου
- Ακριβή και απαιτητική εγκατάσταση



Το υδρογόνο στη διεργασία της αεριοποίησης μπορεί να παραχθεί από την αεριοποίηση αερίων προϊόντων με την ίδια διαδικασία της αναμόρφωσης με ατμό και της *water – gas shift* αντίδρασης. Λόγω της παραγωγής κυρίως αερίων προϊόντων κατά την διαδικασία αυτή ευνοείται περισσότερο η παραγωγή υδρογόνου σε σύγκριση με την πυρόλυση. Αξίζει επιπλέον να επισημάνουμε ότι πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με κατάλληλους καταλύτες, μπορεί να επιτευχθεί παραγωγή υδρογόνου έως 60%.



Εικόνα 16: Κύριες οδοί αντίδρασης για αεριοποίηση. Η παραπάνω εικόνα προήλθε από την εργασία με τίτλο «Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study» των Y.J. Lu, L.J. Guo*, C.M. Ji, X.M. Zhang, X.H. Hao και Q.H. Yan που εκδόθηκε στις 13 Οκτωβρίου 2005.



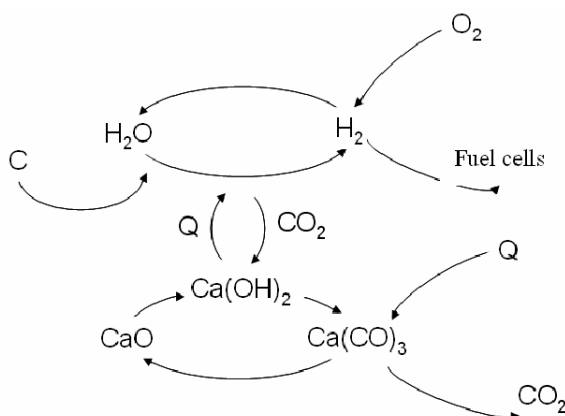
Μέθοδοι αεριοποίησης :

1. Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification (HyPr-RING)

Η μέθοδος αυτή είναι μια ενσωμάτωση της αντίδρασης $H_2O - C_xH_y$, της *water - gas shift* και της προσρόφησης του CO_2 σε έναν αντιδραστήρα κάτω από υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες συνθήκες νερού. Η κύρια αντίδραση της όλης διεργασίας εκφράζεται ως εξής:



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και υψηλή απόδοση σε υδρογόνο μπορεί να επιτευχθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία.



Εικόνα 17: Διαδικασία HyPr-RING. Η παραπάνω εικόνα προήλθε από την εργασία με τίτλο «Environment friendly Coal processing Technologies for sustainable development of Polish energy sector» των Adam Smoliński και Natalia Howaniec που εκδόθηκε τον Ιανουάριο του 2010.

2. Αεριοποίηση βιομάζας σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού:

Σε συνθήκες όπου η βιομάζα περιέχει υγρασία περισσότερο από 35% συνιστάται η αεριοποίηση της σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού. Σ' αυτές τις συνθήκες σε $T = 375^\circ\text{C}$ και $P = 22 \text{ MPa}$, η βιομάζα χωρίζεται σε μικρά μόρια ή αέρια προσδίδοντας μεγάλη απόδοση σε μόλις λίγα λεπτά. Η αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες για δείγματα βιομάζας με υγρασία περισσότερο από 33%, μπορεί να φτάσει ογκομετρική αναλογία μέχρι και 50% ή και περισσότερο με την χρήση σωστών καταλυτών.



Παρ' όλο που η αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, η τεχνολογία έχει ήδη δείξει τον ανταγωνισμό στο κόστος σε σχέση με άλλες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Ωστόσο, το αέριο υδρογόνο παράγεται μαζί με άλλα αέρια συστατικά και απαιτείται διαχωρισμός και καθαρισμός του παραγόμενου υδρογόνου με μεθόδους όπως απορρόφηση του CO₂, ξήρανση και διαχωρισμός με μεμβράνες.

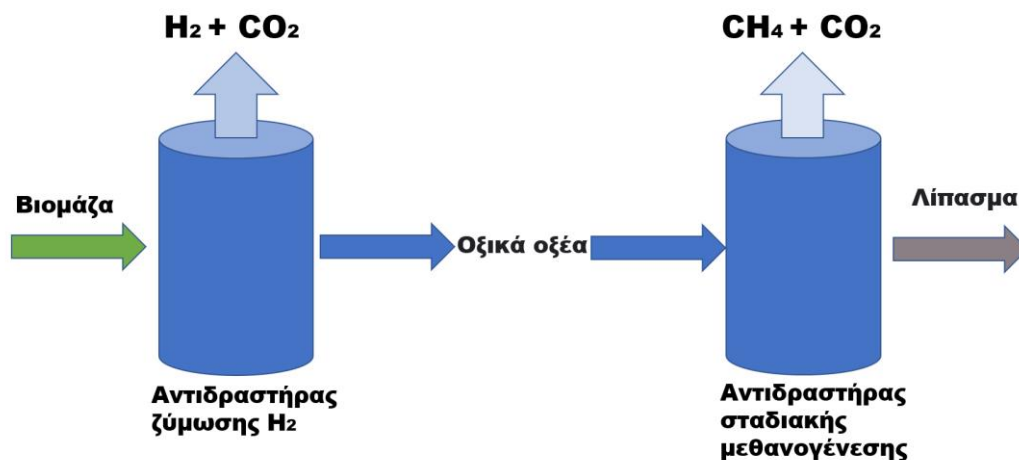
Οι Spritzer & Hong εκτίμησαν το κόστος παραγωγής H₂ με αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού περίπου σε US\$3/GJ (US\$0.35/kg). Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω θερμοχημικών διεργασιών αποτελεί οικονομική λύση και φαίνεται ήδη ως μια εφικτή μέθοδος.

Συμπερασματικά, έχοντας υπόψη τα περιβαλλοντικά οφέλη, η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια υποσχόμενη επιλογή, βασιζόμενη σε οικονομικές και περιβαλλοντικές θεωρήσεις.

Μέθοδος 3^η Υδρογόνο από ζύμωση

Ύστερα από μελέτη και έρευνα σε βιβλιογραφικές αναφορές και έρευνες εντοπίστηκαν αρκετές ερευνητικές εργασίες με θέμα την βιολογική παραγωγή υδρογόνου καθώς πρόκειται για μια ανεξάντλητη, αρκετά φθηνή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Στις περισσότερες έρευνες οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από ζύμωση παρομοιάζονται με την ήδη ανεπτυγμένη τεχνολογία παραγωγής μεθανίου στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Σε μελέτες για παραγωγή μεθανίου από αναερόβια χώνευση, ένα πρώτο στάδιο παραγωγής οργανικού οξέος, παρόμοιο με την παραγωγή υδρογόνου μέσω ζύμωσης, έχει βρεθεί ότι αυξάνει το ρυθμό της αποσύνθεσης, αυξάνει την παραγωγή μεθανίου και βελτιώνει τη σταθερότητα της διεργασίας, σε σχέση με το αντίστοιχο σύστημα ενός – σταδίου σύμφωνα με το N. Martinez-Pereza, S.J. Cherryman, G.C. Premier, R.M. Dinsdale, D.L. Hawkes, F.R. Hawkes, G. Kyazze, A.J. Guwy, "The potential for hydrogen-enriched biogas production from crops: Scenarios in the UK", Biomass and Bioenergy. Άρα συνιστάται ένα ενιαίο σύστημα παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου από βιομάζα σε δυο στάδια.



Εικόνα 18: Σύστημα παραγωγής υδρογόνου & μεθανίου από υγρή βιομάζα, σε δύο στάδια. Η παραπάνω εικόνα προήλθε από την εργασία με τίτλο «Hydrogen production from biomass-current technologies and their applicability» των Bereketidou και M. Goula που δημοσιεύθηκε τον Μάρτιο του 2007.

Το οξικό και το βουτυρικό οξύ μαζί με άλλα τελικά προϊόντα της ζύμωσης και τη μη χωνεμένη βιομάζα, υφίστανται μεθανογενή αναερόβια χώνευση και το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα, αφού υπάρχει μικρή ή και καθόλου απώλεια θρεπτικών ουσιών, όπως N,P,K.

Ως τροφοδοσία στους αντιδραστήρες μας μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε παραπροϊόντα από βιομηχανίες τροφίμων, όπως την βιομηχανία ζάχαρης ή και ενεργειακά φυτά που καλλιεργούνται για την παραγωγή ενέργειας. Η διαδικασία της ζύμωσης για παραγωγή υδρογόνου είναι μια τεχνολογία που μπορεί να πραγματοποιηθεί σε γεωργική κλίμακα, όπως και η αναερόβια ζύμωση για παραγωγή μεθανίου. Αντίθετα, με τη βιομάζα για καύση/αεριοποίηση/πυρόλυση, που περιλαμβάνει ξυλεία, τα συστατικά για σκοτεινή ζύμωση πρέπει να είναι κυρίως βιοαποικοδομήσιμα. Οργανικά συστατικά, πλούσια σε υδατάνθρακες και με χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίτη, θεωρούνται τα κατάλληλα συστατικά.



Παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυση του νερού

Ένας πολύ καινοτόμος και εναλλακτικός τρόπος παραγωγής υδρογόνου είναι δια μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Η ηλεκτρόλυση αποτελεί μια διεργασία παραγωγής υδρογόνου από τον διαχωρισμό των στοιχείων του νερού. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο διαχωρισμός είναι αναγκαία η παροχή ενέργειας η οποία μπορεί να δοθεί από ανανεώσιμες πηγές (αιολική, παλιρροιακή, κυματική, ηλιακή, ή ενέργεια που παράγεται από υδροηλεκτρικά).

Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε παραγωγή πράσινου υδρογόνου, το οποίο παράγεται με μηδενικές εκπομπές CO₂. Αυτή είναι άλλωστε και η βασική διαφορά που έχει το πράσινο από το γκρι υδρογόνο. Το γκρι υδρογόνο παράγεται από μη ανανεώσιμες πηγές, σε αντίθεση με το πράσινο, (όπως οι υδρογονάνθρακες) με αποτέλεσμα να παράγονται ρύποι. Γι' αυτό το λόγο, για την μείωση των εκπομπών και την προστασία του περιβάλλοντος είναι προτιμότερη η παραγωγή πράσινου σε σχέση με γκρι υδρογόνου. Η θεωρητική μέγιστη απόδοση της ηλεκτρόλυσης (δηλαδή ηλεκτρική αξία του υδρογόνου που παράχθηκε προς ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώθηκε για την παραγωγή του) κυμαίνεται στο εύρος 80-94%.

Η πιο συχνή τεχνολογία που χρησιμοποιεί το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση είναι η κυψελίδα καυσίμου. Όπως αναφέραμε και παραπάνω πατέρας αυτής της τεχνολογίας είναι ο δικηγόρος William Robert Grove. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί το παραγόμενο υδρογόνο ως πηγή ενέργειας και λειτουργεί σε υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τους κινητήρες, αλλά έχει λιγότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υβριδικές τεχνολογίες. Τα χαρακτηριστικά μιας κυψελίδας, όπως οι μηδενικές ρυπαντών, τα χαμηλά επίπεδα θορύβου κατά τη λειτουργία, καθώς και η αξιοσημείωτη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελούν συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι των κινητήρων εσωτερικής καύσης υδρογόνου. Μειονέκτημα αποτελεί, μέχρι στιγμής, η τιμή των κυψελίδων, η οποία κυμαίνεται μεταξύ \$3.000 και \$12.000.

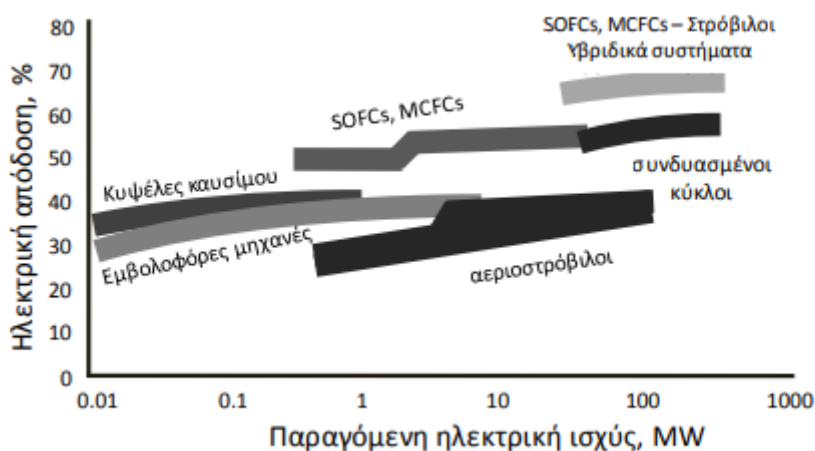


Εικόνα 19: Sir William Robert Grove (11/07/1811 – 01/08/1896). Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: https://en.wikipedia.org/wiki/William_Robert_Grove.

Κυψέλες καυσίμου

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα που προκύπτει κατά την ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου, είναι ότι το υδρογόνο που παράγεται χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές «καθαρότητας» και επομένως δύναται να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Μια κυψέλη υδρογόνου (hydrogen cell) ή αλλιώς και κυψέλη καυσίμου (fuel cell) είναι μια συσκευή που έχει την ικανότητα μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Ουσιαστικά είναι το κομμάτι του εξοπλισμού που χρησιμοποιεί το υδρογόνο ως τροφοδοσία με σκοπό την παραγωγή ενέργειας.

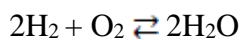
Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, με χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ οι υβριδικοί κύκλοι αεριοστροβίλων - κυψελών καυσίμου είναι δυνατό να υπερβούν το 70% με βάση την LHV.



Εικόνα 20: Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Η εικόνα αυτή είναι διαθέσιμη στον ιστότοπο: <https://www.iea.org/regions/north-america>.

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων άμεσα σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα.

Τα κυριότερα στοιχεία της είναι η άνοδος, η κάθοδος και ένας ηλεκτρολύτης που βρίσκεται ανάμεσα τους. Σ' αυτές πραγματοποιείται η αντίστροφη αντίδραση της ηλεκτρόλυσης, όπου τροφοδοτείται στην άνοδο υδρογόνο και στην κάθοδο οξυγόνο.

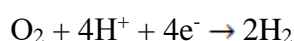


Ουσιαστικά το υδρογόνο που βρίσκεται στην άνοδο ιονίζεται με αποτέλεσμα την απελευθέρωση κατιόντων υδρογόνου και ηλεκτρονίων.

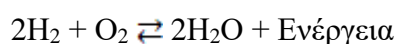




Τα παραγόμενα κατιόντα υδρογόνου περνάνε τον ηλεκτρολύτη και δια μέσω αυτού φτάνουν στην κάθοδο, όπου και αντιδρούν με το υδρογόνο με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου. Ωστόσο είναι απαραίτητο ο ηλεκτρολύτης να εμποδίσει την ροή των ηλεκτρονίων μέσα από αυτόν, αναγκάζοντας τα να πρέπει να διασχίσουν ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, που θα συνδέει την άνοδο με την κάθοδο, ώστε να καταλήξουν σε αυτήν. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο είναι η εξής:



Έτσι τελικά με τη βοήθεια του καταλύτη και κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης πραγματοποιείται καύση του υδρογόνου και παραγωγή ενέργειας. Η συνολική εξίσωση αντίδρασης είναι η εξής:



Υπάρχουν πολλοί τύποι κυψελών καυσίμου με τους γνωστότερους να είναι:

- Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων PEM ή κυψέλες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PEFCs, Proton Exchange Membrane Fuel Cells), οι οποίες αποτελούνται από μία πολυμερική μεμβράνη αγωγό ιόντων H^+ , ως ηλεκτρολύτη. Μέσω αυτής της μεμβράνης τα πρωτόνια που παρήχθησαν στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο τα πρωτόνια ηλεκτρο-οξειδώνονται προς σχηματισμό νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Οι αλκαλικές κυψέλες υδρογόνου (Alkaline Fuel Cells, AFC), με συμπυκνωμένο διάλυμα KOH (σε μήτρες ασβεστίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει ανιόντα OH^- , που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Τα ανιόντα OH^- στην συνέχεια ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 (καύσιμο) στην άνοδο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.
- Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells PAFC), με συμπυκνωμένο διάλυμα H_3PO_4 (σε μήτρες καρβιδίου του πυριτίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει κατιόντα H^+ , που παράγονται στην άνοδο. Τα πρωτόνια οδεύουν προς την κάθοδο, η οποία εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου ηλεκτρο-οξειδώνονται προς παραγωγή νερού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.
- Οι κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC), που χρησιμοποιούν τηγμένο ανθρακικό άλας (σε μήτρες LiAlO_2) ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει ανιόντα CO_3^{2-} που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγματα O_2/CO_2 . Τα συγκεκριμένα ανιόντα ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 στην άνοδο σε υψηλές θερμοκρασίες.



- Οι κυψέλες άμεσης στάθμης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC).
- Οι κυψέλες άμεσης στάθμης αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cells, DEFC).
- Οι ενεργειακές κυψέλες στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), που χρησιμοποιούν κεραμικές μεμβράνες αγωγούς ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται στην άνοδο από τα ανιόντα οξυγόνου, O^{2-} , που προέρχονται από την αναγωγή που λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ένας καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή του τύπου της κυψέλης καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί είναι η καθαρότητα του υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών απαιτούν καθαρό υδρογόνο, επειδή η απόδοση των αντίστοιχων καταλυτών υποβαθμίζεται κατά την παρουσία ξένων προσμίξεων και μονοξειδίου του άνθρακα.

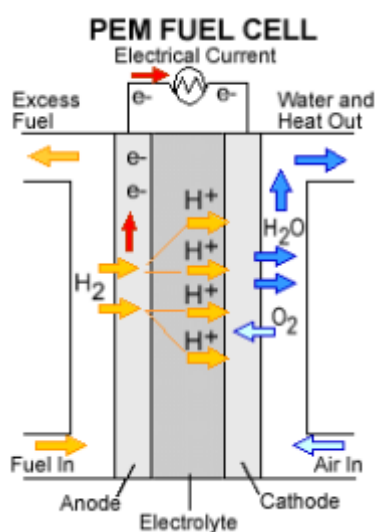
Αντίθετα, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας στις κυψέλες καυσίμου SOFCs και MCFCs, οι ηλεκτροκαταλύτες είναι περισσότερο ανθεκτικοί στην παρουσία ξένων προσμίξεων, ενώ επιπλέον το μονοξείδιο του άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου PEFCs, SOFCs και MCFCs θεωρούνται ιδανικές για σταθερές εφαρμογές.

Την τρέχουσα χρονική στιγμή οι επικρατέστερες από όλους τους τύπους κυψέλες είναι οι κυψέλες καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEMFC), που μπορούν να αντικαταστήσουν τη βενζίνη και το ντίζελ, ως πηγή ενέργειας των οχημάτων στους κινητήρες εσωτερικής καύσης. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM παράγουν υψηλές πυκνότητες ισχύος σε πυκνότητες ρεύματος που προσεγγίζουν τα 4 A/cm^2 , σε αντίθεση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου όπου με δυσκολία φθάνουν το 1 A/cm^2 . Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα του βάρους, του όγκου και του κόστους, καθιστά αυτόν τον τύπο κυψελών καυσίμου τον ελκυστικότερο τόσο για κινητές, όσο και για σταθερές εφαρμογές. Εντούτοις, τόσο τα SOFCs όσο και τα MCFCs θεωρούνται ότι στο άμεσο μέλλον έχουν τις προοπτικές να εδραιωθούν στην συγκεκριμένη αγορά.

Όπως έχουμε ήδη επισημάνει οι PEM είναι οι καλύτερες κυψέλες καυσίμου τη σύγχρονη εποχή, καθώς εμφανίζουν μια πληθώρα πλεονεκτημάτων όπως:

- Αρχικά, ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται σ' αυτές είναι άριστος αγωγός πρωτονίων.
- Επίσης, ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα στερεό πολυμερές, κάτι που τα κάνει πιο ασφαλή σε σχέση με αυτά που έχουν υγρό ηλεκτρολύτη. Ο στερεός ηλεκτρολύτης μάλιστα φθείρεται με πιο αργό ρυθμό δίνοντας έτσι μεγαλύτερη διάρκεια ζωής στην κυψέλη καυσίμου.

- Επιπροσθέτως, οι κυψέλες καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης για συγκεκριμένο όγκο και βάρος παράγουν την περισσότερη ενέργεια σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών υδρογόνου. Ένα παράδειγμα κατανόησης της υψηλής ενέργειας που παράγεται είναι ότι μία συστοιχία κυψελών καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης στο μέγεθος μιας μικρής βαλίτσας είναι αρκετή για τη λειτουργία ενός αυτοκινήτου.
- Τέλος, ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους (από 50°C έως 100°C).



Εικόνα 21: Δομή κυψέλης καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEMFC). Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://publish.illinois.edu/fuel-cells/2012/11/11/pemfc/>.

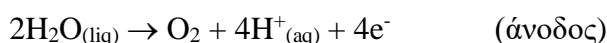
Τι είναι η ηλεκτρόλυση;

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια πρωτοποριακή απλή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου κατά την οποία ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλής τάσης περνάει μέσω αραιού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, με αποτέλεσμα να εκλύεται στην άνοδο αέριο οξυγόνο και να σχηματίζεται αέριο υδρογόνο στην κάθοδο. Με απλά λόγια το νερό διαχωρίζεται σε υδρογόνο και οξυγόνο με την χρήση ενέργειας. Συνήθως, όταν παράγεται υδρογόνο με σκοπό την αποθήκευση του στην κάθοδο χρησιμοποιείται κάποιο ευγενές μέταλλο όπως ο λευκόχρυσος. Στην περίπτωση όμως που το παραγόμενο υδρογόνο καίγεται άμεσα και τα δύο ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από ευγενή μέταλλα. Αυτό συμβαίνει γιατί αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί σίδηρος στην άνοδο θα οξειδωθεί και θα μειώσει την ποσότητα διαθέσιμου οξυγόνου που δίνεται από την ηλεκτρόλυση.



Αναλυτικότερα, κατά την ηλεκτρόλυση του νερού μέσα σε μία ηλεκτρολυτική διάταξη, προς παραγωγή υδρογόνου, αυτό οξειδώνεται αρχικά στην άνοδο της διάταξης σε μοριακό οξυγόνο και σε θετικά ιόντα υδρογόνου (ή πρωτόνια υδρογόνου, H^+). Στη συνέχεια, τα πρωτόνια υδρογόνου που έχουν προκύψει, διέρχονται διαμέσου του νερού που βρίσκεται μέσα στην ηλεκτρολυτική διάταξη προς την κάθοδο αυτής και εκεί ανάγονται σε μοριακό υδρογόνο.

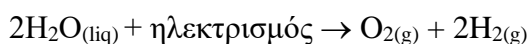
Οι συγκεκριμένες διεργασίες παριστάνονται με αντιδράσεις ως εξής:



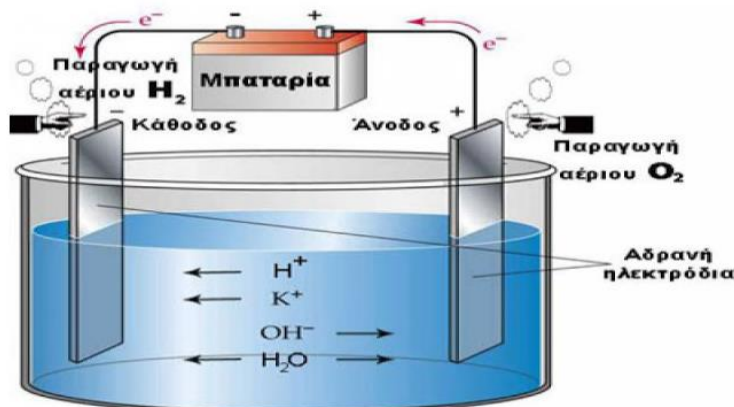
και



Συνεπώς η συνολική αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού έχει ως εξής:



Το οξυγόνο που παράγεται κατά τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού από ηλεκτρολυτικές διατάξεις μπορεί και αυτό, όπως και το υδρογόνο, να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω σε διάφορες εφαρμογές, οι οποίες όμως είναι κυρίως βιομηχανικού τύπου. Αποδεικνύεται θεωρητικά, ότι η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, απαιτεί ηλεκτρική τάση η οποία ισούται με 1,23 V. Στην πράξη όμως, η ηλεκτρική τάση που συνήθως εφαρμόζεται γι' αυτόν το σκοπό είναι μεγαλύτερη (μεταξύ 1,55 V και 1,65 V). Η αυξημένη αυτή τιμή της οφείλεται κυρίως στις διάφορες απώλειες που υφίσταται το ηλεκτρικό ρεύμα (απώλειες θερμότητας και ηλεκτρομαγνητικού πεδίου) όταν διοχετεύεται μέσα στις ηλεκτρολυτικές διατάξεις.



Εικόνα 22: Δομή ηλεκτρόλυσης νερού. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο:

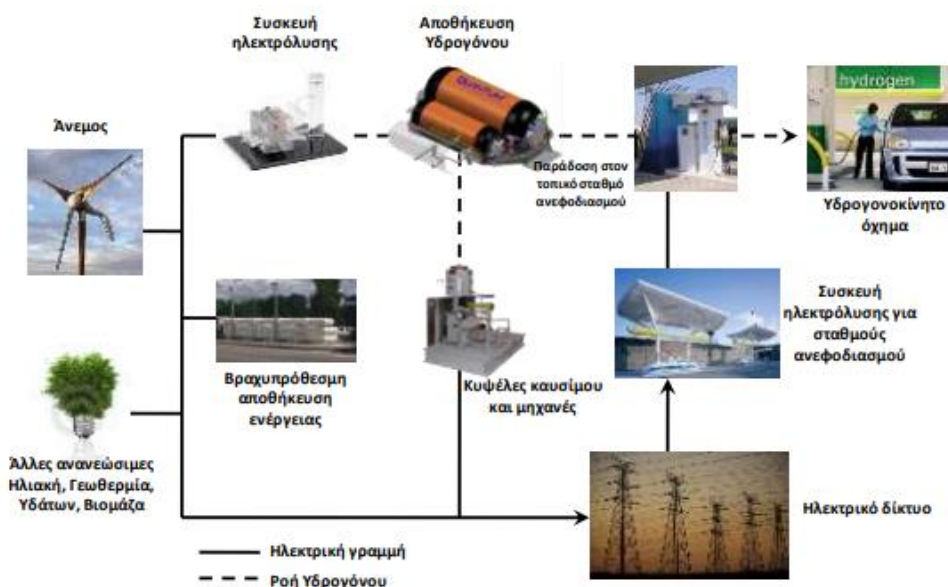
http://amfipolinews.blogspot.com/2015/11/10_27.html.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια διεργασία οικονομικά αποδοτική για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου σε μικρές ποσότητες. Παρόλα αυτά για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας είναι ακριβή λόγω των υψηλών απαιτήσεων ενέργειας. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι ηλεκτρόλυσης του νερού με τις κυριότερες να είναι:

- Η αλκαλική ηλεκτρόλυση,
- Η ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM),
- Η ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες,
- Η φωτο-ηλεκτρόλυση (φωτόλυση),
- Η φωτο-βιολογική παραγωγή,
- Και η θερμοχημική διάσπαση του νερού.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια μορφή παραγωγής υδρογόνου χωρίς εκπομπές ρύπων. Ωστόσο για να επιτευχθεί χρειάζεται ενέργεια η οποία αν αντληθεί από ανανεώσιμες πηγές, και όχι από μη ανανεώσιμες, τότε θα μιλάμε για μια πράσινη μορφή ενέργειας με μηδενικούς ρύπους. Η ενέργεια αυτή είναι επιπλέον πολύ οικονομική και μπορεί να παραχθεί από:

- Τη χρήση ανεμογεννητριών (αιολική ενέργεια),
- Τη χρήση φωτοβολταϊκών (ηλιακή ενέργεια),
- Την αξιοποίηση της κίνησης του νερού μέσω τουρμπινών και στροβίλων (υδροηλεκτρική ενέργεια).



Εικόνα 23: Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://www.profilnet.gr/to-institoyto-michanologon-michanikon-imech-proteinei-chrisi-ydrogonoy-gia-apothikeysi-ape/>.

Η ηλεκτρόλυση του νερού, για την παραγωγή υδρογόνου βρήκε ευρεία απήχηση από τις αρχές του 1900 μέχρι και τη δεκαετία του 1950 περίπου. Μετά τη δεκαετία του 1950 λόγω των διαφόρων φθηνότερων μεθόδων που ανακαλύφθηκαν για την παραγωγή του υδρογόνου (κυρίως της καταλυτικής αναμόρφωσης φυσικού αερίου), η ηλεκτρόλυση του νερού εγκαταλείφθηκε. Πλέον στις μέρες μας ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του παραγόμενου υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα παράγεται με αυτόν τον τρόπο.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής που πρέπει να αναφέρουμε είναι ότι το κόστος κυρίως των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή αυτών των ολοκληρωμένων ηλεκτρολυτικών συστημάτων παραγωγής υδρογόνου μέσω ΑΠΕ είναι προς το παρόν ακόμα αρκετά υψηλό με αποτέλεσμα να μη χρησιμοποιείται αρκετά. Συγκεκριμένα κοστίζει αυτήν την περίοδο τρεις έως πέντε φορές περισσότερο έναντι των αντίστοιχων πρώτων υλών ορυκτών καυσίμων. Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης του νερού προς παραγωγή του υδρογόνου εφαρμόζεται σήμερα κυρίως όταν υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις σε «καθαρό» υδρογόνο και οι ποσότητες αυτού που απαιτούνται δεν είναι πολύ μεγάλες.

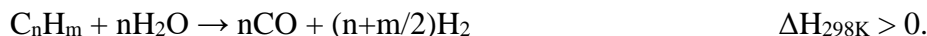


Μονάδα παραγωγής H₂ από πρώτες ύλες

Αναμόρφωση φυσικού αερίου

Σ' αυτό το κεφάλαιο προκειμένου να κατασταλάξουμε στο ποια είναι η πιο κερδοφόρος μέθοδος θα μελετήσουμε και τις τέσσερις διεργασίες αναλυτικά. Αρχικά όμως, πρέπει πρώτα να γίνει ο σχεδιασμός καθεμίας από αυτές στο σχεδιαστικό πρόγραμμα ASPEN HYSIS.

Ξεκινώντας από την πιο συνηθισμένη μέθοδο παραγωγής υδρογόνου, την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, παρατηρούμε ότι απαιτούνται τέσσερις αντιδραστήρες. Ο πρώτος και σημαντικότερος είναι ο Steam Methane Reforming Reactor, ο οποίος είναι ένας αντιδραστήρας τύπου εσωτερικού ελικοειδή σωλήνα, στον οποίο επιτελείται η παρακάτω γενική αντίδραση:



Βέβαια στην περίπτωση αυτή εισέρχεται φυσικό αέριο το οποίο αποτελείται από μία πληθώρα υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα αποτελείται από:

CH₄: 78,81%

C₂H₆: 10,46%

C₃H₈: 4,62%

i-C₄H₁₀: 0,79%

N-C₄H₁₀: 0,97

i-C₅H₁₂: 0,31%

N-C₅H₁₂: 0,27%

N-C₆H₁₄: 0,21%

N-C₇H₁₆⁺: 0,1%

CO₂: 2,59%

N₂: 0,61%

H₂O: 0,26

H₂S: 0,001%.



Ωστόσο, επειδή τα ποσοστά του μεθανίου και του αιθανίου είναι πολύ μεγαλύτερα σε σχέση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες, για λόγους ευκολίας κατά το σχεδιασμό κάναμε την παραδοχή ότι οι μόνοι υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στο φυσικό αέριο είναι το μεθάνιο και το αιθάνιο και συμψηφίσαμε τα ποσοστά των υπόλοιπων υδρογονανθράκων σε αυτούς. Οπότε η νέα σύσταση τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε κατά το σχεδιασμό είναι η εξής:

$$\text{CH}_4: 85,23\%$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: 11,309\%$$

$$\text{CO}_2: 2,59\%$$

$$\text{N}_2: 0,61\%$$

$$\text{H}_2\text{O}: 0,26$$

$$\text{H}_2\text{S}: 0,001\%.$$

Επομένως οι κύριες αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου που επιτελούνται στο SMR reactor είναι:



Αυτός ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και συγκεκριμένα για $T = 850^\circ\text{C}$. Οι συνθήκες πίεσης αντίστοιχα ισούνται με $P = 25\text{atm}$. Ο εν λόγω αντιδραστήρας παράγει μεγάλες ποσότητες υδρογόνου γι' αυτό και παρά το κόστος του, προτιμάται. Η απόδοση του ισούται με 83% ως προς τους υδρογονάνθρακες και η αναλογία προϊόντων είναι ίση με:

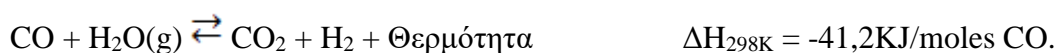
$$\text{CO}/\text{H}_2 = 1/7,3.$$

Πολλές φορές για βελτίωση της απόδοσης και κατ' επέκταση της παραγωγής προϊόντων γίνεται χρήση του καταλύτη $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, οποίος συμβάλει στην ταχύτερη υλοποίηση της αντίδρασης.

Η διεργασία αυτή αποτελείται επιπλέον από δύο αντιδραστήρες Water Gas Shift, έναν για υψηλές θερμοκρασίες (High Temperature Shift – HTS) και έναν για χαμηλότερες θερμοκρασίες (LTS – Low Temperature Shift). Αυτοί οι δύο αντιδραστήρες επιτελούν την ίδια δουλειά και λειτουργούν συμπληρωματικά μεταξύ τους. Σκοπός τους είναι η περαιτέρω παραγωγή υδρογόνου σε συνδυασμό με τη μείωση της ποσότητας του μονοξειδίου του άνθρακα, μίας επικίνδυνης ένωσης για τον ανθρώπινο οργανισμό.



Οι δύο αντιδραστήρες παρόλο που πραγματοποιούν την ίδια διεργασία και δρουν κάτω από τις ίδιες πιέσεις $P = 9,85\text{bar}$, λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας. Ο HTS λειτουργεί σε συνθήκες $T = 400^\circ\text{C}$, ενώ αντίστοιχα ο LTS σε $T = 250^\circ\text{C}$. Επιπλέον, έχουν διαφορά και στην απόδοση, καθώς ο shifter υψηλής θερμοκρασίας μετατρέπει το μονοξείδιο με βαθμό μετατροπής ίσο με 82% και αντίστοιχα ο shifter χαμηλής θερμοκρασίας με απόδοση 90%. Η αντίδραση που επιτελείται σε αυτές τις συσκευές είναι εξώθερμη οπότε είναι λογικό ή αύξηση της θερμοκρασίας να μειώνει την απόδοση.



Όπως και στο SMR reactor, έτσι και εδώ πολλές φορές χρησιμοποιείται καταλύτης για τη βελτιστοποίηση της αντίδρασης. Για το HTS συνήθως χρησιμοποιείται Cr/FeO ως καταλύτης, ενώ για το LTS 5% $\text{Zn}_5\text{Cu}_{10}\text{Ce}$.

Τέλος, υπάρχει ακόμα ένας αντιδραστήρας στην συγκεκριμένη διεργασία που ονομάζεται Methanator και έχει σαν στόχο την παραγωγή μεθανίου και νερού με σκοπό την ανατροφοδότηση της διεργασίας. Γίνεται ανατροφοδότηση των συγκεκριμένων ενώσεων, γιατί η απαιτούμενη ποσότητα αυτών είναι, συγκριτικά με τις υπόλοιπες ενώσεις, τεράστια. Έτσι, με την ανακύκλωση αυτή γίνεται εξοικονόμηση πόρων, καθώς απαιτείται μικρότερη παροχή τροφοδοσίας. Επιπλέον, μειώνονται οι ποσότητες των ρύπων και συγκεκριμένα του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Παράλληλα, υπάρχει μείωση του υδρογόνου, διότι αποτελεί αντιδρών στις συγκεκριμένες αντιδράσεις, αλλά η ποσότητα του που χρησιμοποιείται είναι ελάχιστη σε σχέση με τα οφέλη που προκύπτουν από αυτόν τον αντιδραστήρα. Ο Methanator λειτουργεί σε πίεση 30bar και θερμοκρασία 350°C με απόδοση 30%. Γίνεται συχνά βελτιστοποίηση της λειτουργίας του με τη χρήση καταλύτη Li/Ni και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:



Τα συστατικά του αερίου που εισέρχεται στον μεθανοποιητή αντιδρούν μεταξύ τους ώστε να έρθουν σε χημική ισορροπία στην θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας του αντιδραστήρα, παρουσία καταλύτη. Σε αντίθεση με τον αντιδραστήρα μετατόπισης (Shift Reactor) εδώ η χημική ισορροπία επηρεάζεται και από την πίεση λειτουργίας. Αυτό οφείλεται στην αντίδραση μεθανοποίησης (methanation reaction). Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην παραγωγή μεθανίου. Οι περισσότερες από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στον μεθανοποιητή είναι εξαιρετικά εξώθερμες και άρα, για την εξασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του αντιδραστήρα, είναι απαραίτητη η απαγωγή της εκλυόμενης θερμότητας από τον μεθανοποιητή, μέσω του συστήματος ψύξης.



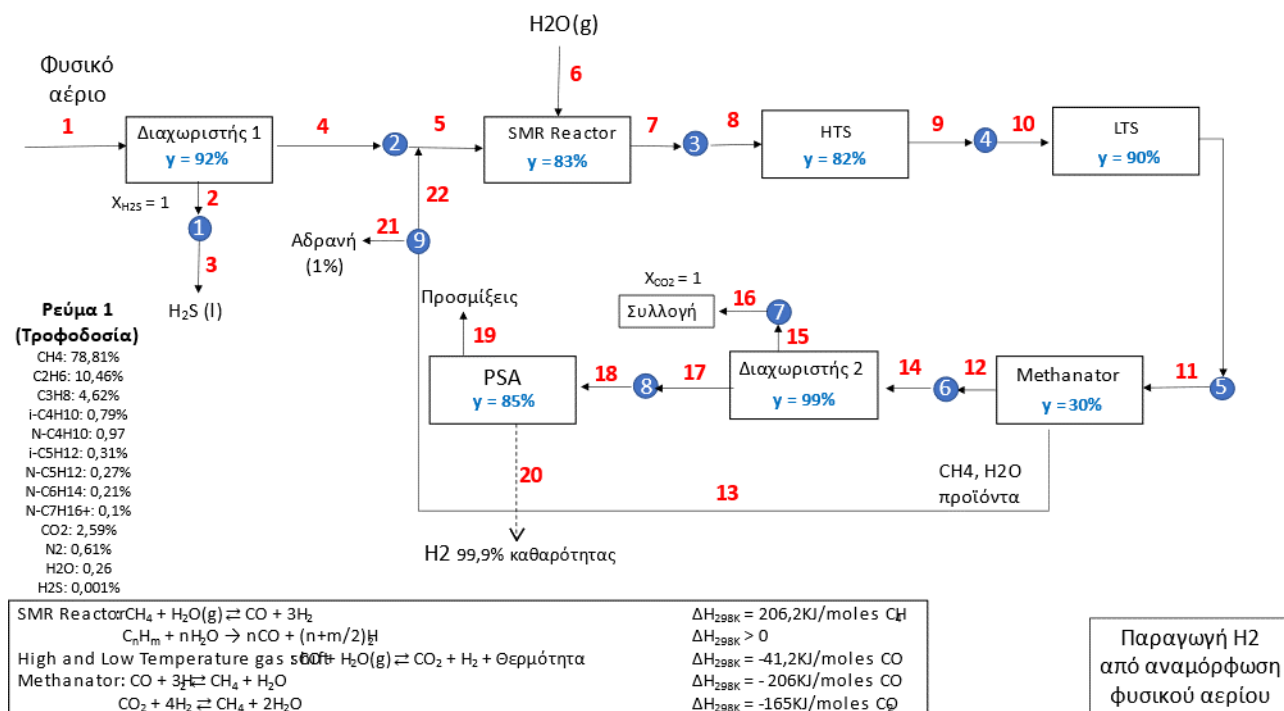
Εκτός από τους αντιδραστήρες γίνεται χρήση επτά εναλλακτών θερμότητας, έτσι ώστε τα ρεύματα ροής να έχουν τις επιθυμητές θερμοκρασίες, όταν εισέρχονται στις συσκευές τις διεργασίας. Οι εναλλάκτες που χρησιμοποιήσαμε όχι μόνο σε αυτή τη διεργασία, αλλά και στις τέσσερις διεργασίες που σχεδιάσαμε, είναι τύπου Floating head shell and tube floating head που λειτουργεί ως συμπιεστή και είναι τύπου φυγοκεντρικού συμπιεστή.

Επιπλέον έχουμε τρεις διαχωριστές, όπου ο πρώτος διαχωρίζει το υδρόθειο που υπάρχει στο φυσικό αέριο. Το H_2S είναι αδρανές και παρεμποδίζει τη διεργασία, οπότε είναι αναγκαίο να απομακρυνθεί άμεσα από τη τροφοδοσία. Ο δεύτερος διαχωριστής απομακρύνει το διοξείδιο του άνθρακα που έχει περισσέψει κατά τη διεργασία και το οδηγεί σε δοχεία συλλογής του. Ο τρίτος διαχωριστής έχει ως στόχο την απομάκρυνση των αδρανών από το ρεύμα ανακύκλωσης, πριν αυτό εισέλθει και πάλι στη διεργασία, με σκοπό την παρεμπόδιση συσσωρεύσεων.

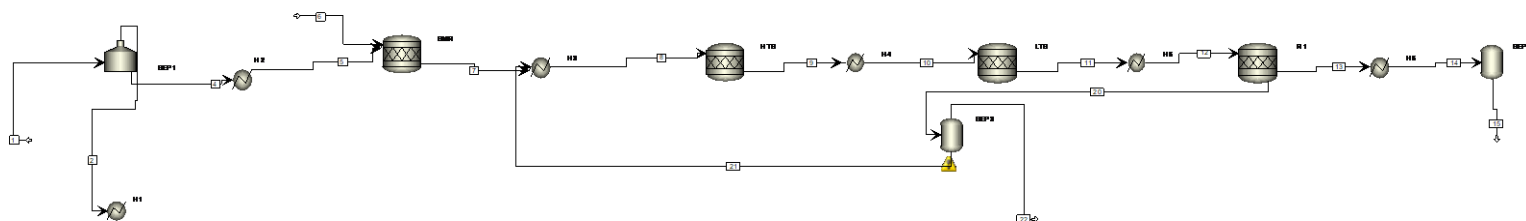
Επιπρόσθετα, έχουμε και τη στήλη PSA στο τέλος της διεργασίας η οποία διαχωρίζει το επιθυμητό μας προϊόν, το υδρογόνο από τις υπόλοιπες ενώσεις, με αποτέλεσμα την παραγωγή καθαρού υδρογόνου 99,9% καθαρότητας.



Παρακάτω απεικονίζονται δύο διαγράμματα ροής που σχεδιάσαμε σχετικά με την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Το πρώτο είναι προσχέδιο που κάναμε στο power point, ενώ το δεύτερο είναι το τελικό διάγραμμα ροής που σχεδιάστηκε στο ASPEN και περιλαμβάνει όλες τις συσκευές που περιγράψαμε.



Εικόνα 24: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου (Power Point).



Εικόνα 25: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου (ASPEN).



Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα είναι μια διεργασία που απαιτεί λιγότερες συσκευές σε σχέση με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, ωστόσο παράγει μικρότερες ποσότητες προϊόντος, γεγονός που είναι αποτρεπτικό για τις βιομηχανίες. Συγκεκριμένα η διεργασία αυτή αποτελείται από τρεις αντιδραστήρες, έξι εναλλάκτες θερμότητας και κάποιες άλλες συσκευές που θα εξηγήσουμε στη συνέχεια τη δράση τους.

Το σημαντικότερο κομμάτι του εξοπλισμού στο οποίο στηρίζεται αυτή η διεργασία είναι ο αντιδραστήρας αεριοποίησης όπου και επιτελείται η παρακάτω αντίδραση:

Αεριοποίηση με υδρατμό (αντίδραση υδραερίου):



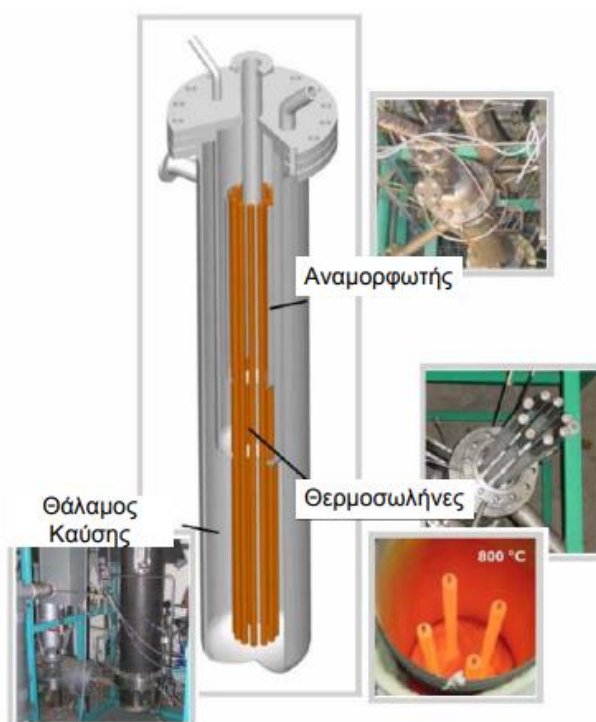
Η επιλογή του αεριοποιητή ενός τέτοιου αντιδραστήρα δεν είναι απλή και εξαρτάται γενικά από:

- Τις απαιτήσεις προ επεξεργασίας πρώτης ύλης,
- Τον ρυθμό παραγωγής ενέργειας,
- Τις απαιτήσεις για χρόνο εκτός λειτουργίας,
- Τη θερμογόνο δύναμη του αερίου (αέριο μικρής, μέσης και μεγάλης θερμαντικής αξίας),
- Τη θερμοκρασία και την πίεση,
- Την επιτρεπόμενη καθαρότητα του αερίου όσο αφορά το θείο, διοξείδιο του άνθρακα κ.α.,
- Στην επιτρεπόμενη καθαρότητα του αερίου (πίσσα, τέφρα, κ.α.),
- Τη διαθεσιμότητα, τον τύπο και το κόστος της βιομάζας,
- Τις τοποθεσίες εγκατάστασης του αεριοποιητή και της τελικής χρήσης των προϊόντων και των επιδράσεών τους,
- Τους περιορισμούς μεγέθους.

Ένας αντιδραστήρας αεριοποίησης αποτελείται από τρία κύρια μέρη, τα οποία είναι τα εξής:

- Αναμορφωτής (Reformer),
- Θάλαμος καύσης (Combustion Chamber),
- Θερμοσωλήνες (Heatpipes).

Τα κύρια μέρη του αντιδραστήρα φαίνονται στον ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 26: Κύρια τμήματα του αναμορφωτή βιομάζας σωλήνων θερμότητας – Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από: KARELLAS S., “ Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems”, VDI Verlag GmbH , Stuttgart 2005.

Το πρώτο μέρος είναι ο αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία , ο οποίος ονομάζεται αναμορφωτής (Reformer). Το στερεό καύσιμο τροφοδοτείται μέσα στον αντιδραστήρα από την κορυφή μέσω ενός ειδικά σχεδιασμένου συστήματος χοανών. Η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα είτε σε ατμοσφαιρική πίεση είτε σε πίεση έως 6 bar.

Το αέριο που παράγεται από τον αναμορφωτή (Reformer) οδηγείται σε ένα φίλτρο άμμου (sand filter). Αυτό το ενσωματωμένο φίλτρο άμμου παγιδεύει τα στερεά σωματίδια που υπάρχουν στο παραγόμενο αέριο, με σκοπό να τα μεταφέρει στο θάλαμο καύσης. Αφού το αέριο περάσει από έναν κυκλώνα και ένα κεραμικό ή μεταλλικό φίλτρο, το παραγόμενο αέριο είναι έτοιμο για περαιτέρω χρήση, π.χ. σε έναν αεριοστρόβιλο ή σε κυψέλες καυσίμου.

Η τέφρα και τα στερεά σωματίδια που συγκρατώνται από το ενσωματωμένο φίλτρο εισέρχονται στον θάλαμο καύσης με την βοήθεια ενός σιφονιού, το οποίο διαχωρίζει τον αεριοποιητή και τα φίλτρα από τον θάλαμο καύσης. Θερμοσωλήνες υγρών μετάλλων που περιέχουν νάτριο μεταφέρουν την θερμότητα από τον θάλαμο καύσης στον αναμορφωτή (Reformer).



Η διεργασία της αεριοποίησης επηρεάζεται και από κάποιους παράγοντες οι οποίοι είναι:

- Η πίεση.
- Η θερμοκρασία.
- Ο παράγοντας σ .
- Η παροχή καυσίμου.

Η πίεση επηρεάζει τη χημική ισορροπία των αντιδράσεων που επιτελούνται στον αναμορφωτή, καθώς σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier με αύξηση της πίεσης υπάρχει μετακίνηση της θέσης ισορροπίας προς τα μεγαλύτερα μόρια. Στη συγκεκριμένη διεργασία η αντίδραση μετατόπισης ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H_R = +119 \text{ kJ/mol}$) παραμένει ουδέτερη στην αλλαγή της πίεσης. Αυτό συμβαίνει, διότι τόσο στο αριστερό όσο και στο δεξί μέλος της αντίδρασης έχουμε τον ίδιο αριθμό μορίων.

Η οποιαδήποτε μεταβολή στη θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα τη χημική κινητική όλων των αντιδράσεων. Συνεπώς, σε υψηλές θερμοκρασίες το παραγόμενο αέριο είναι πιο κοντά στη χημική ισορροπία, διότι είναι μεγαλύτερη η ταχύτητα αντίδρασης. Η αντίδραση μετατόπισης είναι ενδόθερμη, συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς τα προϊόντα.

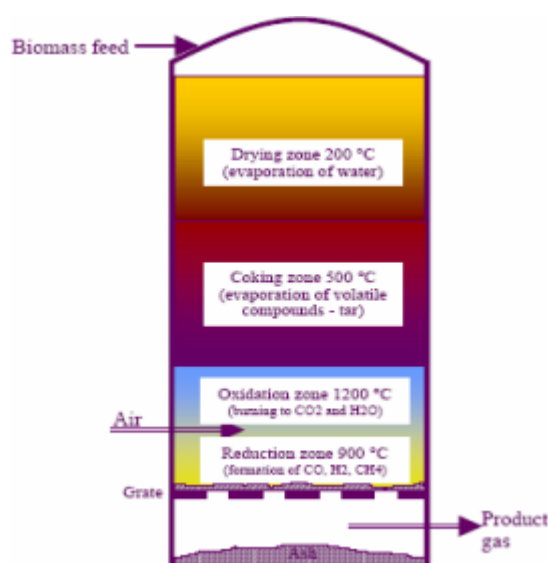
Ο παράγοντας σ είναι χαρακτηριστικό των αλλοθερμικών αεριοποιητών και αντιστοιχεί στην περίσσεια ατμού της διαδικασίας αεριοποίησης. Ο ατμός είναι συνήθως το μέσο αεριοποίησης που χρησιμοποιείται και η ποσότητα που θα εισαχθεί παίζει καίριο ρόλο στη διεργασία. Επειδή η ρευστοποίηση της κλίνης του αναμορφωτή γίνεται με ατμό, πρέπει να προσέξουμε δύο παραμέτρους που είναι σημαντικοί για την λειτουργία του αντιδραστήρα και σχετίζονται με την ποσότητα του ατμού που εισέρχεται στον αεριοποιητή:

- Η παροχή ατμού πρέπει να εξασφαλίζει τη ρευστοποίηση της κλίνης σε όλα τα φορτία,
- Η εισαγωγή ατμού στον αεριοποιητή πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίζεται η επαρκής αναμόρφωση του στερεού καυσίμου και των καταλοίπων.

Τέλος η παροχή καυσίμου επηρεάζει τη σύσταση του παραγόμενου αερίου, καθώς με αύξηση της παροχής μάζας του καυσίμου που εισέρχεται στον αεριοποιητή, αυξάνεται και η παροχή μάζας του αερίου που παράγεται και κατά συνέπεια η ταχύτητα ρευστοποίησης της κλίνης είναι υψηλότερη και ο χρόνος παραμονής του αερίου σ' αυτήν μικρότερος. Έτσι, οι αντιδράσεις αναμόρφωσης (Reforming) και μετατόπισης (Shift) δεν ολοκληρώνονται και το ποσοστό του υδρογόνου στο αέριο είναι μικρότερο. Αντιθέτως, το ποσοστό του μεθανίου στο αέριο, αυξάνεται με αύξηση της παροχής μάζας.

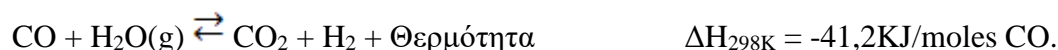


Στη συγκεκριμένη διεργασία έγινε επιλογή αεριοποιητή τύπου downdraft ή Co-Current, καθώς επρόκειτο για τον απλούστερο σχεδιαστικά για το αέριο με λίγα συμπυκνώσιμα οργανικά < 1 g/Nm³. Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι απαιτείται ομοιομορφία της πρώτης ύλης και μικρό ποσοστό υγρασίας, επειδή υπάρχει κίνδυνος συσσωματωμάτων. Η απόδοση της συσκευής αυτής ισούται με 40% και λειτουργεί για T = 1000°C και P = 1,5 bar. Η απόδοση είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο όπως παρατηρούμε, αλλά το κόστος της διεργασίας μικρότερο.



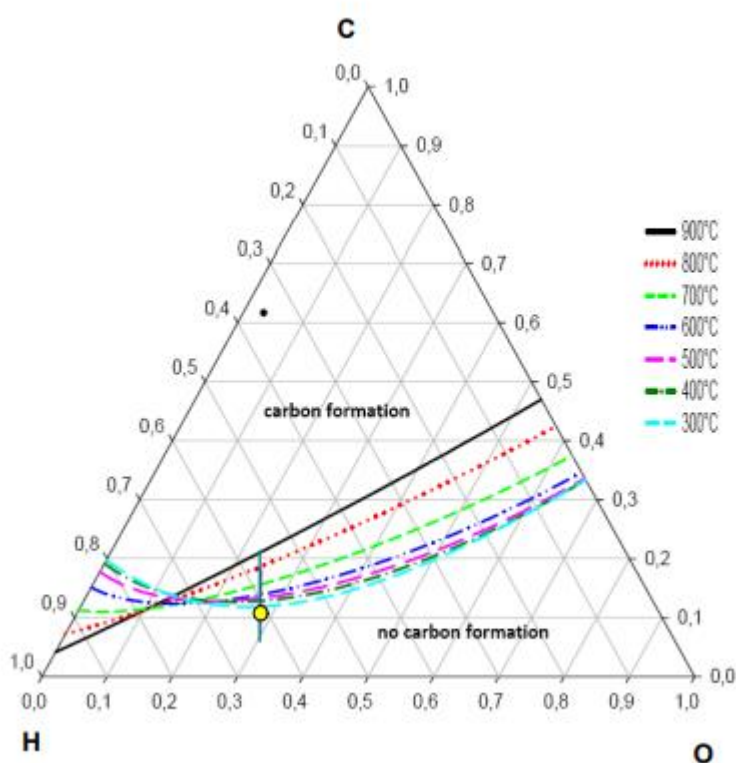
Εικόνα 27: Αντιδραστήρας Co Current – Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: <https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG126/%CE%98%CE%B5%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%203/Section%203d.pdf>

Οι άλλοι δύο αντιδραστήρες που υπάρχουν στη συσκευή είναι τύπου Water Gas Shift, και όπως και πριν έχουμε έναν για υψηλές θερμοκρασίες (High Temperature Shift – HTS) και έναν για χαμηλότερες θερμοκρασίες (LTS – Low Temperature Shift). Έχουν τον ίδιο ρόλο όπως και πριν, αλλά λειτουργούν για T = 400°C & P = 28bar και T = 250°C & P = 26bar αντίστοιχα. Η αντίδραση που επιτελείται σε αυτές τις συσκευές είναι:





Οι αντιδραστήρες Shift είναι απαραίτητοι για να γίνει αποτελεσματικά η μεθανοποίηση. Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι δεν θα δημιουργηθεί στερεός άνθρακας, έτσι ώστε να μην καταστραφεί ο καταλύτης. Λόγω της αντίδρασης μεθανοποίησης, πρέπει να ισχύει $H_2/CO > 3$. Η σχέση αυτή για την σύσταση δεν ικανοποιείται συνήθως, όταν το αέριο εξέρχεται από τον αεριοποιητή. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει το αέριο, προτού εισέλθει στον μεθανοποιητή, να διέλθει από τον Shift Reactor. Επίσης, ο αντιδραστήρας ψύχεται, ώστε να απάγεται η θερμότητα που εκλύεται. Το παρακάτω σχήμα δείχνει ποιες πρέπει να είναι οι αναλογίες των ατόμων άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου σε ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες στο αέριο σύνθεσης, ώστε να μην έχουμε σχηματισμό στερεού άνθρακα.



Εικόνα 28: Τριγωνικό διάγραμμα C – H – O. Η παραπάνω εικόνα είναι διαθέσιμη από τον ιστότοπο: Technische Universität Gratz, “Gaszusammensetzung aus der Kohlevergasung-CO₂free SNG”.



Οι αντιδραστήρες Shift έχουν δύο εισόδους, όπου από την μία εισέρχεται το αέριο προϊόν της αεριοποίησης και από την άλλη εισέρχεται ατμός. Ο προστιθέμενος ατμός (αντιδρών) μετακινεί την θέση ισορροπίας της αντίδρασης προς τα δεξιά, δηλαδή προς τα προϊόντα. Κατά συνέπεια παράγεται H_2 και καταναλώνεται CO και άρα η αναλογία H_2/CO αυξάνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν χρειάζεται να προσθέσουμε καθόλου ατμό, διότι η μείωση της θερμοκρασίας επαρκεί ώστε να μετακινηθεί η θέση της χημικής ισορροπίας προς τα προϊόντα, αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη και άρα να αυξηθεί η αναλογία H_2/CO στο αέριο.

Εκτός από τους αντιδραστήρες και τους εναλλάκτες έχουμε και δύο απορροφητές στη διεργασία μας. Η δράση τους μπορεί να παρομοιαστεί με αυτή των διαχωριστών, καθώς απομακρύνουν ουσίες και ενώσεις ανούσιες και πολλές φορές επικίνδυνες, από την διεργασία. Ο πρώτος έχει ως στόχο την απομάκρυνση του υδροχλωρίου από τη διεργασία, ενώ ο δεύτερος την απομάκρυνση του αζώτου και του υδρόθειου. Οι συγκεκριμένες ενώσεις δεν βοηθάνε με κάποιον τρόπο τη διεργασία και μπορούν να οδηγήσουν σε συσώρευση ενώσεων στα ρεύματα, οπότε η απομάκρυνση του κρίνεται αναγκαία.

Επιπλέον, μέσα στη διεργασία ρέουν πίσσα και στάχτη από την τροφοδοσία οπότε κρίνεται αναγκαία η ύπαρξη ενός tar cracker, που έχει ως στόχο την διάλυση της πίσσας μέσω της διατάραξης της σύστασής της, και κεραμικών φίλτρων που έχουν την ιδιότητα συγκράτησης των παραπάνω συστατικών με απόρροια τον διαχωρισμό και την απομάκρυνση τους από τα υπόλοιπα ρεύματα. Το tar tracker ουσιαστικά προκαλεί θερμική και καταλυτική μείωση πίσσας λόγω αντιδράσεων ρωγμών και αναμόρφωσης σε συνθήκες αεριοποίησης ρευστοποιημένης κλίνης και έτσι το στερεό στρώμα εναποτίθεται σε ένα φύλλο φιλτραρίσματος και μπορεί να είναι αδρανές (χρησιμοποιώντας άμμο) ή καταλύτη. Η πίσσα είναι ένα σκούρο καφέ ή μαύρο παχύρρευστο υγρό υδρογονανθράκων και ελεύθερου άνθρακα που λαμβάνεται από μια μεγάλη ποικιλία οργανικών υλικών μέσω καταστροφικής απόσταξης. Η πίσσα μπορεί να παραχθεί από άνθρακα, ξύλο, πετρέλαιο ή τύρφη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τόσο η πίσσα όσο και η τέφρα προέρχονται από την πρώτη ύλη, το ξύλο που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή βιομάζας.

Το ξύλο που χρησιμοποιήθηκε περιείχε νερό το οποίο παρεμπόδιζε τη διεργασία και για αυτό το λόγο κρίθηκε αναγκαία η ύπαρξη ενός φούρνου (ξηραντήρα) με σκοπό την απομάκρυνση του νερού. Το ξύλο είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα και πολυχρησιμοποιημένα υλικά παγκοσμίως με σύσταση:

- Κυτταρίνη σε μορφή μικροϊνιδίων (κάθετα στον άξονα του κορμού) = 40-50%.
- Λιγνίνη (ανάλογα με το είδος, στα κωνοφόρα είναι υψηλότερο το ποσοστό της) = 15-30%
- Ημικυτταρίνες = 15-25%.



Ωστόσο, για το σχεδιασμό της διεργασίας μας έπρεπε να γίνει αναζήτηση της στοιχειακής σύστασης του ξύλου, η οποία είναι:

Άνθρακας = 49-51%,

Οξυγόνο = 42-43%,

Υδρογόνο = 6%,

Άζωτο = 0,5-1%,

Ανόργανες ουσίες, τέφρα = 0,2-0,6%.

Στην κατηγορία τέφρα απαντώνται σε μικρό ποσοστό (συνήθως <1%) τα παρακάτω στοιχεία:

Ασβέστιο,

Κάλιο,

Μαγγάνιο,

Μαγνήσιο,

Σίδηρος.

Στο σχεδιασμό των διαγραμμάτων ροής στο ASPEN κάναμε την παραδοχή, για λόγους ευκολίας, ότι το ξύλο που χρησιμοποιήσαμε δεν έχει καθόλου τέφρα, οπότε οι συσκευές απομάκρυνσης της τέφρας δεν μας χρειάζονται και η νέα σύσταση που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:

Άνθρακας = 51%,

Οξυγόνο = 42%,

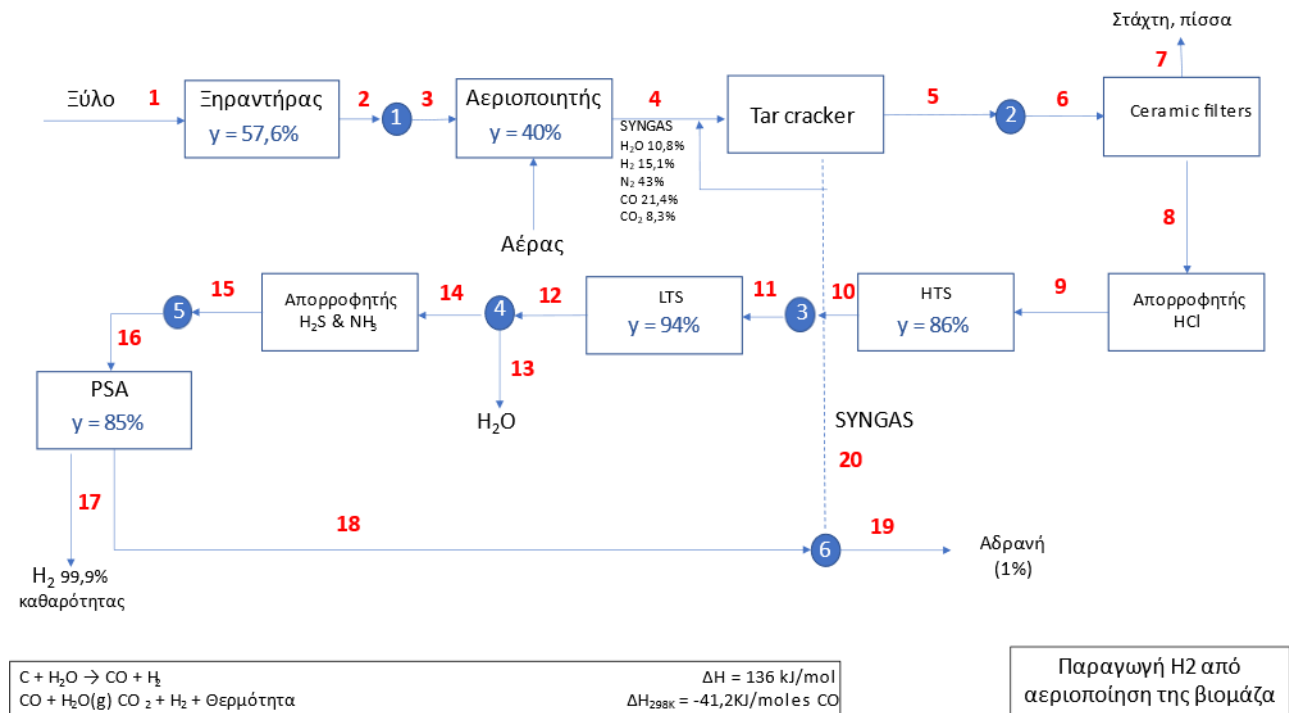
Υδρογόνο = 6%,

Άζωτο = 1%.

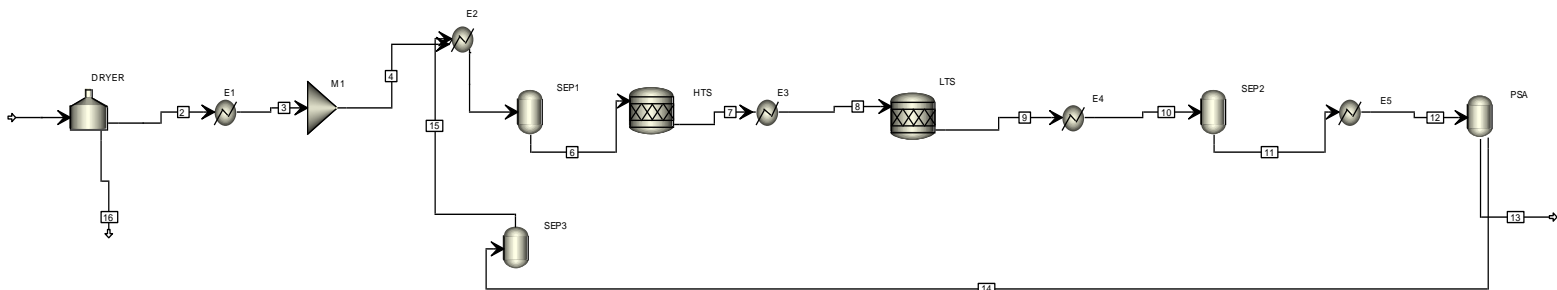
Τέλος, όπως και στην προηγούμενη διεργασία, χρειαζόμαστε μια στήλη PSA με σκοπό το διαχωρισμό του υδρογόνου που είναι άλλωστε και το επιθυμητό προϊόν από το συνολικό ρεύμα εξόδου. Αξίζει να αναφέρουμε την ύπαρξη του ρεύματος ανακύκλωσης, που συμβάλει στην εξοικονόμηση πόρων και του purge steam, που βοηθάει στην αποφυγή συσσωρεύσεων.



Παρακάτω απεικονίζονται δύο διαγράμματα ροής που σχεδιάσαμε σχετικά με την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας. Το πρώτο είναι προσχέδιο που κάναμε στο power point, ενώ το δεύτερο είναι το τελικό διάγραμμα ροής που σχεδιάστηκε στο ASPEN και περιλαμβάνει όλες τις συσκευές που περιγράψαμε.



Εικόνα 29: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας (Power Point).



Εικόνα 30: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας (ASPEN).



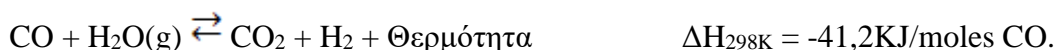
Παραγωγή υδρογόνου από λιγνίτη

Η τρίτη διεργασία που θα μελετήσουμε είναι η παραγωγή υδρογόνου από λιγνίτη. Η εν λόγω διεργασία είναι η λιγότερο γνωστή και διαδεδομένη, καθώς εκπέμπει μεγάλες ποσότητες ρύπων που επιβαρύνουν το περιβάλλον και παράγονται μικρότερες, συγκριτικά με άλλες διεργασίες, ποσότητες υδρογόνου. Προκειμένου να παραχθεί το επιθυμητό προϊόν σε αυτή τη διεργασία είναι και πάλι αναγκαία η ύπαρξη ενός αεριοποιητή. Ο τρόπος λειτουργίας αυτού του αεριοποιητή είναι ίδιος με αυτόν των προηγούμενων διεργασιών που περιγράψαμε. Εδώ λειτουργεί για $T = 1040^{\circ}\text{C}$ και $P = 1\text{atm}$ και έχει απόδοση ίση με 63%. Για να πραγματοποιηθεί όμως η μετατροπή του κυρίως αντιδρώντος, της τροφοδοσίας, κρίνεται αναγκαία η παρουσία νερού. Για αυτό το λόγο στη διεργασία που σχεδιάσαμε έχουμε δύο ρεύματα τροφοδοσίας, ένα που περιέχει μόνο άνθρακα και ένα που περιέχει μόνο νερό. Η κύρια αντίδραση αυτής της διεργασίας που επιτελείται στον αεριοποιητή είναι:



Προκειμένου να γίνει αποτελεσματικότερη παραγωγή προϊόντος, θεωρείται καλύτερο να γίνει πρώτα μια ανάμειξη των ρευμάτων τροφοδοσίας. Γι' αυτό το λόγο, πριν το αεριοποιητή, προσθέσαμε ένα ανάμικτη που εξυπηρετεί τον παραπάνω σκοπό.

Η διεργασία αυτή επιπλέον έχει ακόμα έναν αντιδραστήρα, ο οποίος είναι τύπου Water Gas Shift (WGS). Ο αντιδραστήρας αυτός δρα για $T = 329^{\circ}\text{C}$ και $P = 25\text{atm}$ και έχει απόδοση 65%. Όπως και στην περίπτωση του αεριοποιητή, έτσι και ο WGS λειτουργεί όπως και στις προηγούμενες διεργασίες και πραγματοποιεί την αντίδραση:



Επιπλέον, υπάρχει στη διεργασία ένας διαχωριστής, που απομακρύνει το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από το WGS. Η απομάκρυνση από τη διεργασία αυτής της ένωσης είναι αναγκαία, διότι η ύπαρξη της οδηγεί στην πρόκληση του φαινομένου της συσσώρευσης. Η συσσώρευση είναι η συγκέντρωση υπερβολικής ποσότητας σε ένα σημείο της διαδικασίας παραγωγής, συνήθως ομοειδών αντικειμένων, που παρεμποδίζουν τη διεργασία και οδηγούν στην παραγωγή μειωμένης ή και σε ακραίες περιπτώσεις μηδενικής ποσότητας προϊόντος.



Το CO₂ είναι επιπρόσθετα ένας επικίνδυνος περιβαλλοντολογικά ρύπος, που αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα. Είναι αέριο συστατικό της γήινης ατμόσφαιρας, άχρωμο, άοσμο και άγευστο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και επίσης είναι ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου. Μπορεί να προκαλέσει πολλές ζημιές στο νευρικό σύστημα των ανθρώπων, καθώς και στο αναπνευστικό.

Γι' αυτό το λόγο δεν αρκεί μόνο η απομάκρυνση του από τη διεργασία, αλλά απαιτείται και προσεκτική συλλογή του, κατά προτίμηση σε υγρή μορφή, μιας και έτσι μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερη διαχείριση του. Οι συνθήκες υγροποίησης του είναι δύσκολο να επιτευχθούν, μιας και χρειάζονται μεγάλα ποσά ενέργειας προκειμένου να επιτευχθεί η θερμοκρασία υγροποίησης του ($T < -57^{\circ}\text{C}$), αλλά είναι αναγκαία η διαδικασία αυτή για λόγους ασφαλείας.

Η διεργασία έχει τρεις εναλλάκτες θερμότητας, που φροντίζουν τα εισερχόμενα σε αυτούς ρεύματα να έχουν την επιθυμητή θερμοκρασία. Ακόμη υπάρχει μια στήλη PSA, που επιτελεί διαχωρισμό του υδρογόνου από το συνολικό ρεύμα εξόδου.

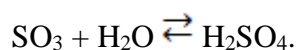
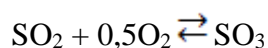
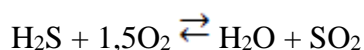
Επιπρόσθετα, υπάρχει ένας βραστήρας στη διεργασία, του οποίου η δράση μπορεί να περιγραφεί σαν μία συσκευή ανάμειξης και διαχωρισμού. Ο βραστήρας βοηθάει στη βελτιστοποίηση του ρεύματος ανακύκλωσης, που επαναεισέρχεται στην διεργασία, μιας και απομακρύνει αρχικά τις ελάχιστες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που έχουν “ξεφύγει” από τον διαχωριστή. Ο βραστήρας δεν μηδενίζει την ποσότητα του άνθρακα που εισέρχεται στη διεργασία, απλά την ελαχιστοποιεί σε βαθμό που την κάνει αμελητέα. Το ρεύμα εξόδου του διοξειδίου στη συνέχεια οδηγείται για ψύξη, προκειμένου να μετατραπεί το αέριο διοξείδιο σε υγρό. Για λόγους εξοικονόμησης χρημάτων το ρεύμα εξόδου του φούρνου, μπορεί να οδηγηθεί στον εναλλάκτη που ψύχει το συνολικό ρεύμα της διεργασίας πριν αυτό εισαχθεί στο διαχωριστή διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, στον βραστήρα εισάγουμε μια ποσότητα οξυγόνου, με σκοπό τη βελτίωση του ρεύματος ανακύκλωσης.

Τέλος, η διεργασία μας αποτελείται από έναν ακόμα διαχωριστή – απορροφητή υδρόθειου. Η ύπαρξη αυτής της συσκευής έχει ως ρόλο την απομάκρυνση θειούχων ενώσεων που έχουν την ικανότητα πρόκλησης συσσώρευσης. Για λόγους ευκολίας συλλογής του υδρόθειου και αύξησης του κέρδους, οδηγούμε το H₂S, έπειτα από το διαχωρισμό του από τη διεργασία, σε έναν αντιδραστήρα για την μετατροπή του σε θειικό οξύ, που μπορεί στη συνέχεια εύκολα να συλλεχθεί και να πωληθεί. Το θειικό οξύ που παράγεται είναι σε υγρή μορφή, καθώς ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιούμε λειτουργεί σε θερμοκρασία μικρότερη της θερμοκρασίας βρασμού ($T = 337^{\circ}\text{C}$).



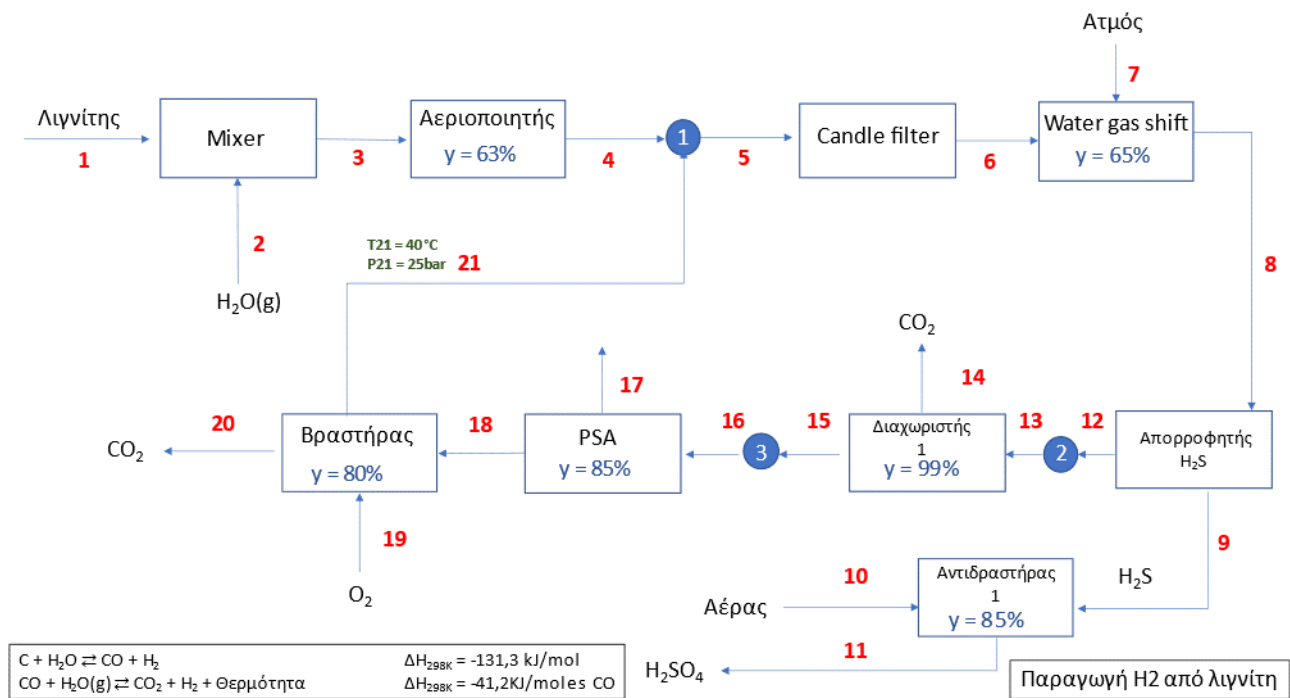
Ο αντιδραστήρας αυτός έχει δύο ρεύματα εισόδου, ένα που περιέχει το υδρόθειο που διαχωρίστηκε από τη διεργασία και ένα ρεύμα τροφοδοσίας αέρα. Επιλέξαμε στη συγκεκριμένη περίπτωση να χρησιμοποιήσουμε ως πηγή οξυγόνου για τις αντιδράσεις τον αέρα, καθώς ο κίνδυνος να προκληθούν προβλήματα στην κύρια διεργασία είναι μικρός. Ακόμα η παροχή καθαρού οξυγόνου κοστίζει, ενώ ο αέρας είναι δωρεάν.

Ο αντιδραστήρας έχει και δύο ρεύματα εξόδου, ένα που περιέχει το θειικό οξύ και ένα που περιέχει τα κατάλοιπα των αντιδράσεων, όπως το αδρανές άζωτο από τον αέρα. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε θερμοκρασία 320°C και πίεση 25bar. Οι αντιδράσεις που επιτελούνται σε αυτόν τον αντιδραστήρα είναι οι παρακάτω:

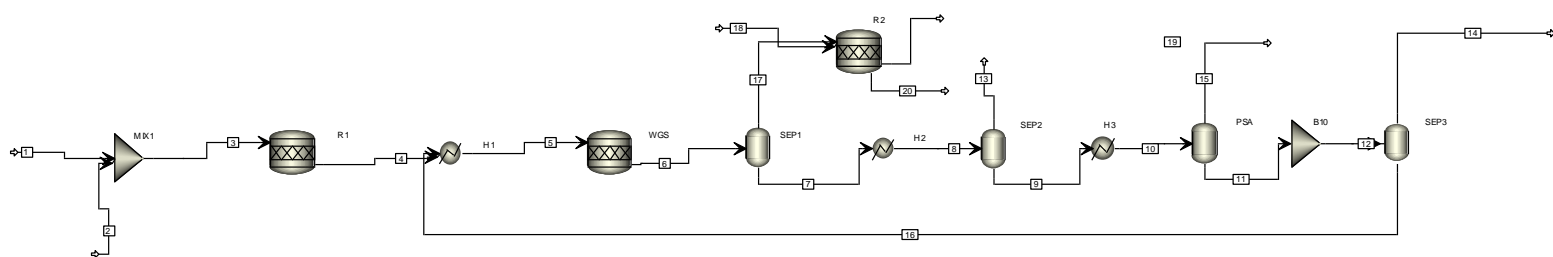




Παρακάτω απεικονίζονται δύο διαγράμματα ροής που σχεδιάσαμε σχετικά με την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας. Το πρώτο είναι προσχέδιο που κάναμε στο power point, ενώ το δεύτερο είναι το τελικό διάγραμμα ροής που σχεδιάστηκε στο ASPEN και περιλαμβάνει όλες τις συσκευές που περιγράψαμε.



Εικόνα 31: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από λιγνίτη (Power Point).



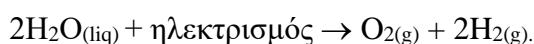
Εικόνα 32: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από λιγνίτη (ASPEN).



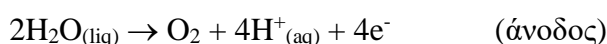
Παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού

Η τελευταία διεργασία που θα μελετήσουμε είναι η παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Πρόκειται για την πιο υποσχόμενη και ανερχόμενη διεργασία από τις τέσσερις, με μηδενικούς ρύπους. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους που έχει και λόγω της μη ολοκληρωμένης ανάπτυξης της, δεν προτιμάται. Τα τελευταία μόλις χρόνια άρχισε να μελετάται έντονα στην Ευρώπη, την Ασία και την Αυστραλία και προβλέπεται ότι στο μέλλον θα κυριαρχήσει έναντι των υπόλοιπων μεθόδων.

Η ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία διάσπασης του νερού στα συστατικά του στοιχεία, υδρογόνο και οξυγόνο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Η διαδικασία εκτελείται σε μια εγκατάσταση που ονομάζεται ηλεκτρολύτης που επιτελεί την παρακάτω αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή ωστόσο προκύπτει από δύο επιμέρους αντιδράσεις που πραγματοποιούνται παράλληλα στον ηλεκτρολύτη και οι οποίες είναι:



και

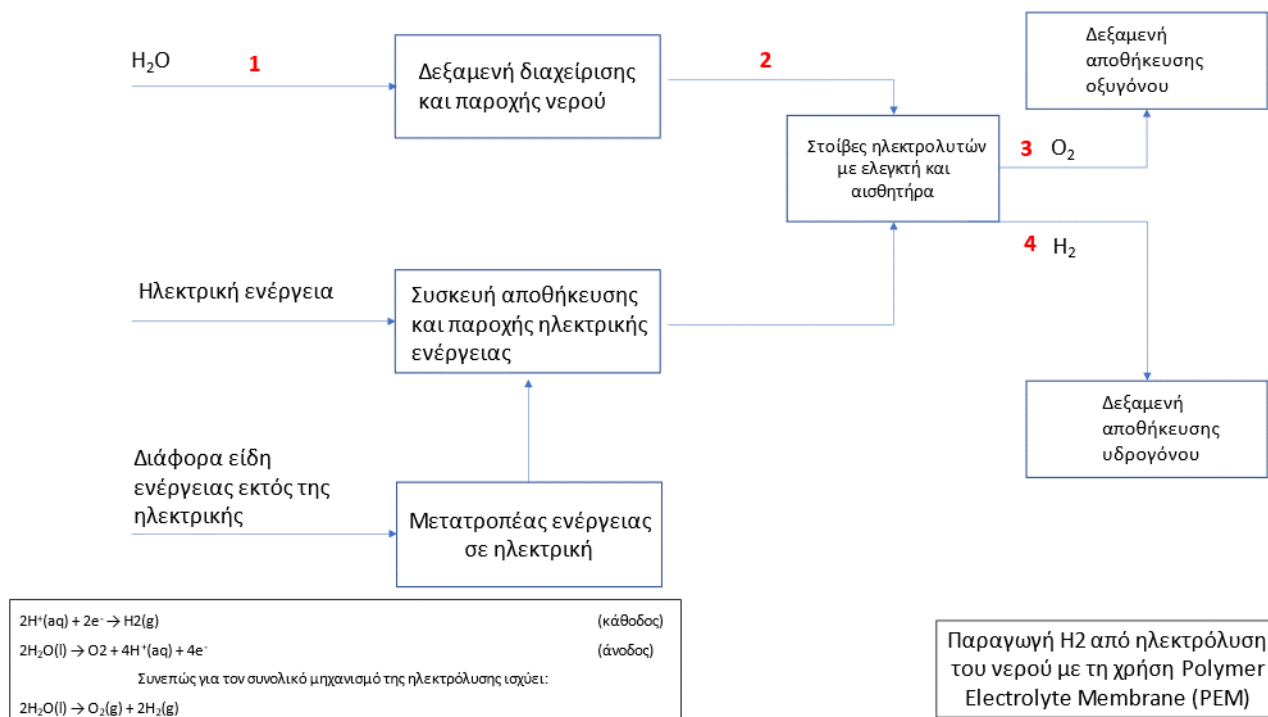


Όπως ήδη προαναφέραμε η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η ακριβότερη διεργασία παραγωγής υδρογόνου σήμερα, κυρίως λόγω της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, το συνολικό κόστος αναμένεται να μειωθεί. Ο λόγος είναι η υψηλή απόδοση των νέων συστημάτων και την ένταξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην καθημερινότητα μας, οι οποίες είναι δυνατό να συνδυαστούν με την ηλεκτρόλυση του νερού.

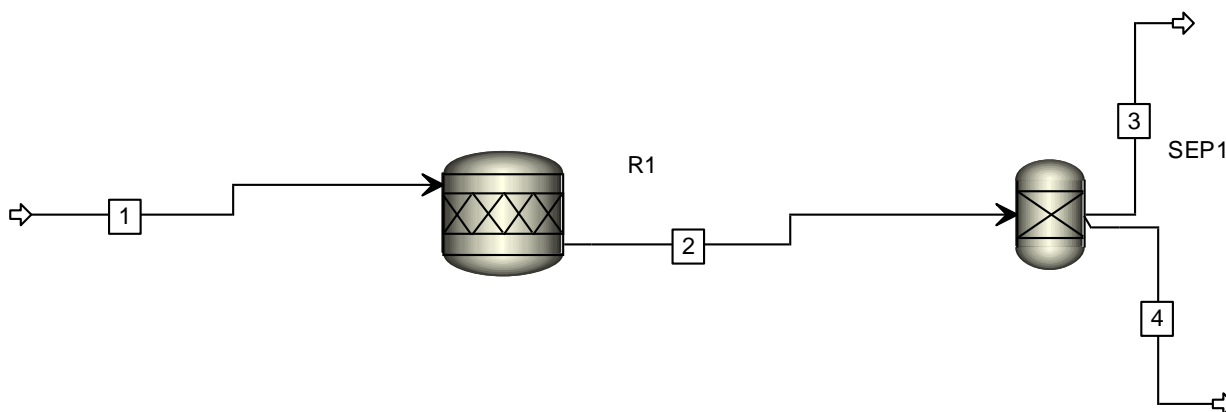
Το κόστος της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται στην ηλιακή και αιολική ενέργεια είναι ακόμα υψηλό, αλλά αναμένεται να μειωθεί στο μισό κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας. Επιπλέον, επειδή το υδρογόνο παράγεται επιτόπου και κατά παραγγελία, δεν απαιτείται ούτε η μεταφορά του ούτε και η αποθήκευσή του, καθιστώντας το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση οικονομικά βιώσιμο και ανταγωνιστικό.



Παρακάτω απεικονίζονται δύο διαγράμματα ροής που σχεδιάσαμε σχετικά με την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Το πρώτο είναι προσχέδιο που κάναμε στο power point, ενώ το δεύτερο είναι το τελικό διάγραμμα ροής που σχεδιάστηκε στο ASPEN και περιλαμβάνει όλες τις συσκευές που περιγράψαμε.



Εικόνα 33: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (Power Point).



Εικόνα 34: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού (ASPEN).



Χρηματοοικονομικά στοιχεία – σύγκριση

Μετά την ολοκλήρωση του σχεδιασμού των διεργασιών στο ASPEN, υπολογίσαμε το κόστος τους, που αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες σύγκρισης. Το ASPEN κοστολόγησε τις διεργασίες και κάθε κομμάτι του εξοπλισμού. Ωστόσο, για λόγους επαλήθευσης, χρησιμοποιήσαμε εξισώσεις από το βιβλίο του Κούκου Ιωάννη για να υπολογίσουμε ξανά το κόστος βασικών κομματιών εξοπλισμού των διεργασιών.

Αναμορφωτής

Αρχικά όσον αφορά την διαστασιολόγηση του αναμορφωτή (reformer) πρέπει πρώτα να γίνει εύρεση του χρόνου παραμονής σε κανονικές συνθήκες ($T = 25^{\circ}\text{C}$ και $P = 1\text{atm}$) και όχι σε συνθήκες λειτουργίας των ρευμάτων στον αντιδραστήρα. Αφού γίνει η εύρεση του χρόνου παραμονής θα γίνει υπολογισμός του όγκου της παροχής τροφοδοσίας και το γινόμενο τους θα μας δώσει τον όγκο του καταλύτη από τον οποίο θα γίνει εύρεση του όγκου του αναμορφωτή. Ο χρόνος παραμονής υπολογίζεται εύκολα καθώς είναι το αντίστροφο της ταχύτητας χώρου.

Ο όγκος της παροχής τροφοδοσίας που χρειαζόμαστε εξαρτάται από την σύσταση και την ποσότητα των συστατικών των ρευμάτων που εισέρχονται σε αυτόν και υπολογίζεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης. Για τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, επειδή υπολογίζουμε για κανονικές συνθήκες, ισχύει $T = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$ και $P = 1\text{atm}$. Η σταθερά των αερίων είναι γνωστή από βιβλιογραφία και ισούται με $R = 0,081 (l\cdot\text{atm})/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Τα moles που χρησιμοποιήσαμε στην καταστατική είναι αυτά των ρευμάτων εισόδου του αναμορφωτή.

Άρα, για τον υπολογισμό του όγκου του καταλύτη που χρειαζόμαστε ισχύει:

$$\text{Ταχύτητα χώρου} = \frac{\text{Ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας}}{\text{Όγκος καταλύτη}} = \frac{\dot{V}_{in}}{V_{cat}} \quad (1)$$

$$\text{Χρόνος παραμονής} = \frac{1}{\text{Ταχύτητα χώρου}} \quad (2)$$

$$(1) \stackrel{(2)}{\Leftrightarrow} \text{Όγκος καταλύτη} = \text{ογκομετρική παροχή τροφοδοσίας} * \text{χρόνο παραμονής}$$

Αν λάβουμε ως βάση υπολογισμών την 1hr τότε ισχύει:

$$\text{Όγκος καταλύτη} = \text{όγκος τροφοδοσίας} * \text{χρόνο παραμονής}$$



Αφού βρεθεί ο όγκος του καταλύτη που χρειάζεται, γίνεται εύκολα ο υπολογισμός του όγκου του αναμορφωτή που απαιτείται, καθώς ισχύει:

$$\text{Όγκος καταλύτη} = \text{όγκος δοχείου} - \text{όγκος αναμορφωτή}$$

Ωστόσο για λόγους κυρίως ασφάλειας γίνεται η εμπειρική παραδοχή ότι ο όγκος του αναμορφωτή είναι 1,1 φορές μεγαλύτερος του όγκου του καταλύτη. Συνεπώς, η τελική σχέση που μας δίνει τον όγκο του αναμορφωτή είναι:

$$\text{Όγκος αναμορφωτή} = 1,1 * \text{όγκο καταλύτη.}$$

Water Gas Shift

Οι αντιδραστήρες WGS είναι συνεχείς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με εμβολική ροή. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εκεί είναι κυρίως εξώθερμες. Η διαστασιολόγηση αυτού του είδους αντιδραστήρων είναι παρόμοια με τη διαστασιολόγηση των αναμορφωτών. Θα πρέπει να γίνει η εύρεση του όγκου καταλύτη μέσω του χρόνου παραμονής και του όγκου της παροχής τροφοδοσίας με την ίδια διαδικασία που περιγράψαμε προηγουμένως, με τη διαφορά ότι θα γίνει χρήση των συστατικών του ρεύματος που εισέρχεται σε αυτούς στην καταστατική. Κατόπιν, αφού γίνει εύρεση του όγκου του καταλύτη, θα βρεθεί και ο όγκος του WGS με τη χρήση της εμπειρικής παραδοχής που αναφέραμε παραπάνω.

Δοχείο διαχωρισμού ή Knockout Vessel

Το δοχείο διαχωρισμού ή αλλιώς knockout vessel είναι υπεύθυνο για τον διαχωρισμό των συστατικών των ρευμάτων που εισέρχονται σε αυτόν με βάση την φάση τους (αέρια ή υγρή στη συγκεκριμένη διεργασία). Η μελέτη της διαστασιολόγησής μας έγινε για κατακόρυφο δοχείο διαχωρισμού. Για να μπορέσουμε να διαστασιολογήσουμε και να υπολογίσουμε το ύψος και τη διάμετρο του δοχείο χρησιμοποιήσαμε τη βοήθεια του παραδείγματος 8.3 σελίδα του συγγράμματος «Εισαγωγή στο σχεδιασμό χημικών εργοστασίων, 2^η έκδοση, του Κούκου Ιωάννη, εκδόσεις Τζιόλα».



Σύμφωνα με τη μεθοδολογία αυτού του παραδείγματος πρέπει αρχικά να υπολογιστεί η ταχύτητα του αερίου σύμφωνα με τον τύπο:

$$uv = K * \left(\frac{\rho L - \rho v}{\rho v} \right)^{1/2}$$

όπου $K = 0,0305$ m/s και τα ρv , ρL είναι αντίστοιχα οι σταθμισμένες πυκνότητες των συστατικών σε υγρή (νερό) και αέρια (όλα τα υπόλοιπα συστατικά) φάση του ρεύματος που εισέρχονται στη συσκευή. Αφού βρεθεί η ταχύτητα του αερίου στη συνέχεια θα υπολογίσουμε την απαιτούμενη διάμετρο του δοχείου σύμφωνα με τον τύπο:

$$D = \sqrt{\frac{4 * V'}{\pi * uv * \rho v}}$$

όπου V' είναι το άθροισμα σε kg/s όλων των συστατικών του ρεύματος που εισέρχονται στη συσκευή, εκτός του νερού διότι το νερό είναι σε υγρή φάση. Έπειτα, θα γίνει εύρεση του όγκου του υγρού στο δοχείο σύμφωνα με τον τύπο:

$$VL = \tau * \left(\frac{L'}{\rho L} \right)$$

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε τον παραπάνω όγκο πρέπει να κάνουμε μια παραδοχή σχετικά με το χρόνο παραμονής. Έτσι, με βάση τη θεωρία του συγγράμματος «Εισαγωγή στο σχεδιασμό χημικών εργοστασίων, 2^η έκδοση, του Κούκου Ιωάννη, εκδόσεις Τζιόλα» υποθέτουμε ότι ο χρόνος παραμονής είναι ίσος με $10\text{min} = 600\text{sec}$. Στη συνέχεια θα βρεθεί το ύψος του υγρού στο δοχείο με βάση τον τύπο:

$$H_L = \frac{VL}{\pi * D^2 * 4}$$

Αφού γίνει υπολογισμός του ύψους του υγρού θα πρέπει να γίνει έλεγχος της τιμής που υπολογίσαμε. Θα πρέπει να ελέγξουμε εάν υπάρχει επαρκής χώρος για το αέριο. Για να υπάρχει επαρκής χώρος θα πρέπει $3 \leq \frac{Hv + HL}{D} \leq 5$. Εάν $3 \geq \frac{Hv + HL}{D}$, θα πρέπει να αυξήσουμε το Hv μέχρι ο λόγος να ισούται με 3. Εάν $\frac{Hv + HL}{D} \geq 5$, τότε έχουμε κάνει υπερδιαστασιολόγηση. Εφόσον πληρείται ο περιορισμός τότε το συνολικό ύψος του δοχείου διαχωρισμού υπολογίζεται αθροίζοντας το Hv και H_L .



Εναλλάκτες θερμότητας

Το κόστος αγοράς δίνεται από τον τύπο:

$$Cp^0 (\$@1968) = 477 * A^{0.65}, \text{ όπου } A \text{ είναι η επιφάνεια εναλλαγής σε } m^2.$$

Υπάρχουν ωστόσο κάποιοι περιορισμοί, οι οποίοι είναι:

- $10 m^2 \leq A \leq 1000 m^2$
- Πίεση λειτουργίας $\leq 10 \text{ bar}$

Το κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού δίνεται από τον τύπο:

$$C_{BM} = [(F_{BM} - 1) + F_m * (F_d + F_p)] * Cp^0.$$

Ο συντελεστής κόστους εγκατεστημένου εξοπλισμού προκύπτει από τον πίνακα 3.8 του βιβλίου «Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εγκαταστάσεων» του Κούκου: $F_{BM} = A = 3.29$.

Αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε το υλικό κατασκευής CS/SS για $100 m^2$ έως $500 m^2$, διότι υπάρχει μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά και η επένδυση από SS είναι ανθεκτική τόσο στην διαφορά θερμοκρασίας, όσο και στην οξείδωση που προκαλείται από τους υδρατμούς του νερού. Συνεπώς ισχύει από τον πίνακα 3.8 του βιβλίου «Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εγκαταστάσεων» του Κούκου: $F_m = 2.81$.

Αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε το υλικό U-Tube, διότι έχει μικρότερο κόστος από τα άλλα υλικά. Επίσης, έχει τη δυνατότητα να διαχειριστεί μεγάλη διαφορά θερμοκρασιών (κάτι που δεν μπορεί να γίνει με τη χρήση των fixed tube και kettle reboiler) και δεν παρουσιάζει διαρροές (όπως το floating head). Άρα, ο συντελεστής διόρθωσης ισούται με $F_d = 0.85$ (από τον πίνακα 3.8 του βιβλίου «Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εγκαταστάσεων» του Κούκου).

Για τον συντελεστή διόρθωσης F_p επιλέξαμε την τιμή για πίεση λειτουργίας έως 10bar. Συνεπώς, ισχύει από τον πίνακα 3.8 του βιβλίου «Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εγκαταστάσεων» του Κούκου: $F_p = 0$.

Συνεπώς το κόστος εγκατεστημένου εξοπλισμού προκύπτει από τον τύπο:

$$C_{BM} = [(F_{BM} - 1) + F_m * (F_d + F_p)] * Cp^0.$$

Εαν το κόστος ενός εξοπλισμού είναι γνωστό για το έτος $t_0 = 1968$ τότε για να υπολογίσουμε το κόστος για το έτος $t = 2021$ χρησιμοποιούμε τη σχέση από το βιβλίου «Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εγκαταστάσεων» του Κούκου:

$$C_{BM,2021} = \frac{CEPCI_{2021}}{CEPCI_{1968}} * C_{BM,1968}, \text{ όπου } CEPCI_{2021} = 686,7 \text{ και } CEPCI_{1968} = 113,6.$$



Αναμόρφωση φυσικού αερίου

Τα υπολογισμένα κόστη της διεργασίας της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, που σχεδιάσαμε στο ASPEN για τροφοδοσία ενός τόνου τροφοδοσίας, παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Συσκευή	Κόστος σε \$
SMR Reactor (Αναμορφωτής)	332.286
High temperature Water Gas Shift	323.571
Low temperature Water Gas Shift	253.855
Methanator (Μεθανοποιητής)	237.208
Διαχωριστής υδρόθειου	111.500
Διαχωριστής διοξειδίου του άνθρακα	160.800
Διαχωριστής προσμίξεων (Purge steam)	103.200
Στήλη διαχωρισμού PSA	113.900
Εναλλάκτες θερμότητας	506.800
Σύνολο κόστους συσκευών	2.143.120

Πίνακας 3: Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία αναμόρφωσης φυσικού αερίου.

Όνομα	Ρευστό	Τιμή	Μονάδες	Κόστος ανα ώρα	Μονάδες κόστους
Ηλεκτρισμός		52,32	KW	4,0548	USD/H
Νερό ψύξης	Νερό	0,055024	MMGAL/H	6,60288	USD/H
Ψυκτικό Αιθάνιο	Ψυκτικό	39,34405	KLB/H	0,708193	USD/H
Ατμός @100PSI	Ατμός	3,752214	KLB/H	30,543022	USD/H

Πίνακας 4: Κόστη λειτουργίας – Διεργασία αναμόρφωσης φυσικού αερίου.

Κόστος Εγκατάστασης \$	Κόστος Λειτουργίας \$
3.622.220	673.373

Πίνακας 5: Συνολικά κόστη διεργασίας αναμόρφωσης φυσικού αερίου.



Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Τα υπολογισμένα κόστη της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας που σχεδιάσαμε στο ASPEN για τροφοδοσία ενός τόνου τροφοδοσίας παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Συσκευή	Κόστος σε \$
Ξηραντήρας	475.890
High temperature Water Gas Shift	651.781
Low temperature Water Gas Shift	542.594
Αεριοποιητής	692.295
Διαχωριστής υδρόθειου και αζώτου	251.100
Διαχωριστής υδροχλωρίου	193.600
Διαχωριστής προσμίξεων (Purge steam)	330.240
Στήλη διαχωρισμού PSA	307.530
Εναλλάκτες θερμότητας	402.781
Σύνολο κόστους συσκευών	3.847.811

Πίνακας 6: Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία αεριοποίησης βιομάζας.

Όνομα	Ρευστό	Τιμή	Μονάδες	Κόστος ανα ώρα	Μονάδες κόστους
Ηλεκτρισμός		130,8	KW	10,137	USD/H
Νερό ψύξης	Νερό	0,15	MMGAL/H	16,5072	USD/H
Ψυκτικό Αιθάνιο	Ψυκτικό	98,36	KLB/H	1,7705	USD/H
Ατμός @100PSI	Ατμός	9,3756	KLB/H	76,3575	USD/H

Πίνακας 7: Κόστη λειτουργίας – Διεργασία αεριοποίησης βιομάζας.

Κόστος Εγκατάστασης \$	Κόστος Λειτουργίας \$
5.248.631	1.894.270

Πίνακας 8: Συνολικά κόστη διεργασίας αεριοποίησης βιομάζας.



Παραγωγή υδρογόνου από λιγνίτη

Τα υπολογισμένα κόστη της διεργασίας της αεριοποίησης του λιγνίτη που σχεδιάσαμε στο ASPEN για τροφοδοσία ενός τόνου τροφοδοσίας παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Συσκευή	Κόστος σε \$
Αναμείκτης	127.671
Water Gas Shift	230.000
Αντιδραστήρας θειούχων ενώσεων	147.898
Αεριοποιητής	692.295
Διαχωριστής υδρόθειου	173.000
Διαχωριστής διοξειδίου του άνθρακα	160.800
Βραστήρας	110.300
Στήλη διαχωρισμού PSA	110.300
Εναλλάκτες θερμότητας	298.502
Σύνολο κόστους συσκευών	2.050.766

Πίνακας 9: Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία αεριοποίησης λιγνίτη.

Όνομα	Ρευστό	Τιμή	Μονάδες	Κόστος ανα ώρα	Μονάδες κόστους
Ηλεκτρισμός		53,066	KW	4,112615	USD/H
Νερό ψύξης	Νερό	0,002584	MMGAL/H	0,31008	USD/H
Ψυκτικό Αιθάνιο	Ψυκτικό	0,130983	KLB/H	0,002358	USD/H
Ατμός @100PSI	Ατμός	0,007569	KLB/H	0,061612	USD/H

Πίνακας 10: Κόστη λειτουργίας – Διεργασία αεριοποίησης λιγνίτη.

Κόστος Εγκατάστασης \$	Κόστος Λειτουργίας \$
3.358.220	846.580

Πίνακας 11: Συνολικά κόστη διεργασίας αεριοποίησης λιγνίτη.



Ηλεκτρόλυση του νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η τελευταία μέθοδος που θα αναλύσουμε οικονομικά. Είναι μια διεργασία που αποτελείται από μία μόνο συσκευή, τη μεμβράνη PEM, που πραγματοποιεί το διαχωρισμό του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο. Η PEM περιλαμβάνει έναν ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι μια οργανική πολυμερική μεμβράνη. Στον ηλεκτρολύτη αυτόν τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο. Μια συσκευή PEM σχεδιάζεται για μεγάλες πιέσεις και είναι κατάλληλη τόσο για σταθερές όσο και για κινητές εφαρμογές.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των PEM σε σχέση με τις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι:

- Η ευελιξία τους όσον αφορά τη λειτουργία τους σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικοτήτων.
- Η ασφάλεια τους λόγω της απουσίας του ηλεκτρολύτη ΚΟΗ.
- Η συνεκτικότερη κατασκευή λόγω των υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος.

Όπως αντιλαμβανόμαστε χρειάζονται μεγάλες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες μπορούν να προέρχονται από άλλες πηγές ενέργειας. Ένας τρόπος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται σε όλη την Ευρώπη, την Ασία και την Αυστραλία είναι η απόκτηση του απαιτούμενου ρεύματος από ηλιακή, αιολική και άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Με τη μετατροπή της ενέργειας σε ηλεκτρική από τις ανανεώσιμες πηγές, δεν παράγονται καθόλου ρύποι. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι το συνεχώς μειωμένο κόστος παραγωγής της ηλιακής και της αιολικής ενέργειας. Επιπλέον και το κόστος μετατροπής σε ηλεκτρική ενέργεια των παραπάνω ρύπων μειώνεται διαρκώς. Οι παραπάνω λόγοι είναι αυτοί που καθιστούν εφικτή και βιώσιμη, στο προσεχές μέλλον, την παραγωγή πράσινου υδρογόνου.

Ωστόσο, για την ηλεκτρόλυση του νερού, εκτός από την ηλεκτρική ενέργεια, χρειαζόμαστε και νερό. Σύμφωνα με έρευνες των επιστημόνων, η παραγωγή ενός τόνου υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης απαιτεί κατά μέσο όρο εννέα τόνους νερού. Όμως δεν αρκεί μόνο να έχουμε τις ποσότητες του νερού, αλλά πρέπει το νερό που διασπά ο ηλεκτρολύτης σε συστατικά στοιχεία να καθαριστεί, γεγονός που αυξάνει και άλλο το κόστος. Τα συστήματα επεξεργασίας νερού συνήθως απαιτούν περίπου δύο τόνους ακάθαρτου νερού για την παραγωγή ενός τόνου καθαρού νερού. Συνεπώς, ένας τόνος υδρογόνου δεν χρειάζεται πραγματικά εννέα αλλά δεκαοκτώ τόνους νερού. Αν λάβουμε υπόψη και τις απώλειες, χρειαζόμαστε είκοσι τόνους νερού για κάθε τόνο υδρογόνου.



Ο καθαρισμός του νερού γίνεται συνήθως με απόσταξη, μια μέθοδος που είναι φθηνή, επειδή χρειάζεται μόνο ηλεκτρικό ρεύμα. Ένα μεγάλο βέβαιο μειονέκτημα που έχει αυτή η μέθοδος είναι ότι είναι αργή. Το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας της απόσταξης ενός λίτρου νερού απαιτεί 0,717 kWh κατά μέσο όρο. Το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας για μη οικιακούς χρήστες στη Ελλάδα είναι κατά μέσο όρο 0,19\$ (0,16 ευρώ) ανά kWh. Με ρυθμό κατανάλωσης ισχύος 0,717 kWh, η απόσταξη ενός λίτρου νερού, κοστίζει 0,14\$ (0,147 ευρώ). Συνεπώς για έναν τόνο νερού, αυτό ισούται με 135,14\$ (114,72 ευρώ).

Όπως όμως αναφέραμε η ηλεκτρόλυση χρειάζεται έως και 18 τόνους νερού, χωρίς τις απώλειες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, για την παραγωγή ενός τόνου υδρογόνου. Αυτό σημαίνει ότι το κόστος καθαρισμού νερού για την παραγωγή ενός τόνου υδρογόνου θα ήταν 2.432\$ (2.065 ευρώ). Αυτό βασίζεται στην υπόθεση ότι το νερό θα καθαριστεί χρησιμοποιώντας τη φθηνότερη διαθέσιμη μέθοδο, που είναι η απόσταξη. Υπάρχουν άλλες ταχύτερες μέθοδοι, αλλά είναι περισσότερο δαπανηρές. Τέτοιες είναι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων ή μοριακά κόσκινα.

Ένα ακόμα έξοδο είναι η μεταφορά του νερού στη θέση ενός ηλεκτρολύτη. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η κατασκευή της εγκατάστασης της διεργασίας δίπλα σε μία περιοχή με άφθονο νερό, όπως ένα ποτάμι. Αυτό θέτει όμως ένα όριο στην επιλογή θέσεων κατάλληλων για ηλεκτρολύτες μεγάλης κλίμακας.

Στην διεργασία που σχεδιάσαμε τροφοδοτήσαμε χίλιους τόνους νερού, για την παραγωγή πενήντα τόνων υδρογόνου, οπότε χρειαστήκαμε 135.140\$ για τον καθαρισμό της τροφοδοσίας μας.



Τα υπολογισμένα κόστη της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης του νερού, που σχεδιάσαμε στο ASPEN για τροφοδοσία ενός τόνου τροφοδοσίας, παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Συσκευή	Κόστος σε \$
Αντιδραστήρας	326.000
Διαχωριστής προϊόντων	110.300
Σύνολο κόστους συσκευών	436.300

Πίνακας 12: Κόστος εξοπλισμού – Διεργασία ηλεκτρόλυσης νερού.

Όνομα	Ρευστό	Τιμή	Μονάδες	Κόστος ανα ώρα	Μονάδες κόστους
Ηλεκτρισμός		56,05	KW	4,343875	USD/H

Πίνακας 13: Κόστη λειτουργίας – Διεργασία ηλεκτρόλυσης νερού.

Κόστος Εγκατάστασης \$	Κόστος Λειτουργίας \$
2.353.200	138.078

Πίνακας 14: Συνολικά κόστη διεργασίας ηλεκτρόλυσης νερού.



Συμπεράσματα

Ύστερα από την ολοκλήρωση του σχεδιασμού των τεσσάρων βασικότερων διεργασιών παραγωγής υδρογόνου, συμπεραίνουμε πως η καλύτερη επιλογή σήμερα είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Μπορεί να μειονεκτεί στο ζήτημα της παραγωγής ρύπων σε σχέση με τις υπόλοιπες διεργασίες, και ειδικότερα σε σχέση με την ηλεκτρόλυση του νερού, αλλά τα κόστη εγκατάστασης και λειτουργίας της είναι πολύ μικρότερα. Επιπλέον, τα κόστη και οι απαιτήσεις σε εξοπλισμό είναι χαμηλά. Επιπρόσθετα, για την εν λόγω μέθοδο έχουμε τις περισσότερες πληροφορίες και έχουμε επιτελέσει τα περισσότερα πειράματα ως επιστημονική κοινότητα, γεγονότα που την κάνουν πιο ολοκληρωμένη συγκριτικά με τις άλλες. Ακόμα, οι ποσότητες υδρογόνου που παράγονται είναι υπερδιπλάσιες από την αμέσως επόμενη μέθοδο. Συνδυάζοντας λοιπόν όλα αυτά τα πλεονεκτήματα οδηγηθήκαμε σε αυτό το συμπέρασμα.

Ωστόσο πρέπει να επισημάνουμε ότι η ηλεκτρόλυση του νερού βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο και αναμένεται να βελτιωθεί μελλοντικά. Οι μεμβράνες ηλεκτρόλυσης εξελίσσονται με σκοπό την βελτίωση της απόδοσης, τη μείωση τους κόστους και την αύξηση του χρόνου ζωής τους. Οπότε προβλέπουμε πως στο άμεσο μέλλον, η ηλεκτρόλυση θα πάρει τα ινία από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, μιας και δίνει τη δυνατότητα παραγωγής πράσινου υδρογόνου, γεγονός που θα συμβάλει στην καταστολή της περιβαλλοντολογικής κρίσης.



Βιβλιογραφία

1. Από ιστότοπους – διαδίκτυο:

- **Science wiki** – Διαθέσιμο από:
<https://science.fandom.com/el/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF>
- **Wikipedia hydrogen** – Διαθέσιμο από:
https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF#%CE%91%CE%BD%CE%B1%CE%BA%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%88%CE%B7_%CE%BA%CE%B1%CE%B9_%CF%87%CF%81%CE%AE%CF%83%CE%B7_%CF%84%CE%BF%CF%85_%CF%85%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85
- **Wikipedia triple point** – Διαθέσιμο από:
https://en.wikipedia.org/wiki/Triple_point
- **Wikipedia Hydrogen production** – Διαθέσιμο από:
https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_production
- **Wikipedia water** – Διαθέσιμο από:
https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B5%CF%81%CF%8C#%CE%9D%CE%B5%CF%81%CF%8C_%CE%BA%CE%B1%CE%B9_%CE%B6%CF%89%CE%AE
- **Wikipedia βιομάζα** – Διαθέσιμο από:
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1>
- **Wikipedia Φυσικό αέριο** - Διαθέσιμο από:
https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF
- **Wikipedia Πετρέλαιο** - Διαθέσιμο από:
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AD%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF>



- **Hydrogen: The future of energy, by Amory Lovins - Διαθέσιμο από:**
<https://rmi.org/insight/hydrogen-the-future-of-energy/>
- **Alternergymag.com – Διαθέσιμο από:**
<https://www.altnergymag.com/article/2009/04/the-history-of-hydrogen/555/>
- **E-mc²: Energy no matters – Διαθέσιμο από:**
<https://www.e-mc2.gr/el/vivliothiki/eidikies-tehnologies-kai-efarmoges-special-technologies-and-innovative-applications-5>
- **NASA – Διαθέσιμο από:**
<https://www.nasa.gov/content/space-applications-of-hydrogen-and-fuel-cells>
- **ENERGY.GOV – Διαθέσιμο από:**
<https://www.hydrogen.energy.gov>
- **Energypress - Διαθέσιμο από:**
<https://energypress.gr/news/giati-2020-tha-einai-orosimo-gia-ydrogono-ti-synepagetai-gia-ta-nea-erga-fysikoy-aerioy>
- **Liberal markets – Διαθέσιμο από:**
<https://www.liberal.gr/economy/kuriarchos-tou-paichnidion-to-prasino-udrogonou/321406>
- **Liquid biofuels and hydrogen from renewable resources in the UK to 2050: a technical analysis - An assessment of the implications of achieving ultra-low carbon road transport - by David Hart, Ausilio Bauen, Adam Chase, Jo Howes – at December 2003 – Διαθέσιμο από:**
www.lowcvp.org.uk
- **CazGO ΑΕ Εφαρμογές ενέργειας – Διαθέσιμο από:**
<http://www.gazgo.gr/siskevi-paragogis-udrogonou>
- **Methanator fuel conversion**
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004698175900724>
- **Wikipedia - Sabatier reaction – Διαθέσιμο από:**
https://en.wikipedia.org/wiki/Sabatier_reaction
- **Wikipedia – Παλάδιο – Διαθέσιμο από:**
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%AC%CE%B4%CE%B9%CE%BF>



- **Helmeth - Διαθέσιμο από:**
<http://www.helmeth.eu/index.php/technologies/methanation-process>
- **Design of a methanation reactor for producing high-temperature supercritical carbon dioxide in solar thermochemical energy storage των Chen Chen, Yuebing Li, Mingjue Zhou, Shuiqing Zhou, Weiya Jin. – Διαθέσιμο από:**
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X1831020X>
- **Water gas shift Reactor Design - Διαθέσιμο από:**
<https://www.slideshare.net/116cn/water-gas-shift-reactor-design>
- **Methanation catalytic reactor των Hanaâ Er-rbib και Chakib Bouallou - Διαθέσιμο από:**
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074814000319>
- **High-Temperature Shift Reactor – Διαθέσιμο από:**
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/high-temperature-shift-reactor>
- **Wikipedia Διοξείδιο του άνθρακα - Διαθέσιμο από:**
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%BF%CE%BE%CE%B5%CE%AF%CE%B4%CE%B9%CE%BF%CF%84%CE%BF%CF%85%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1>
- **Wikipedia Κρίσιμο σημείο (θερμοδυναμική) - Διαθέσιμο από:**
[https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%AF%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%BF%CF%83%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%BF\(%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%B4%CF%85%CE%BD%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AE\)](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%81%CE%AF%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%BF%CF%83%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%BF(%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%B4%CF%85%CE%BD%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AE))
- **Wikipedia Υδροθείο - Διαθέσιμο από:**
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A5%CE%B4%CF%81%CF%8C%CE%B8%CE%B5%CE%B9%CE%BF>
- **NREL Transforming Energy – Διαθέσιμο από:**
<https://www.nrel.gov/hydrogen/hydrogen-production-delivery.html>



- **Greenlane – Διαθέσιμο από:**
<https://www.greelane.com/el/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%AE%CE%BC%CE%B7-%CF%84%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%B1-%CE%BC%CE%B1%CE%B8%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AC/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%AE%CE%BC%CE%B7/alkali-metals-606645>
- **Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review των Prakash Parthasarathy και Κ. Sheeba Narayanan - Διαθέσιμο από:**
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148113007027>
- **Οικονομία και τεχνολογία υδρογόνου από το τμήμα μηχανολόγων μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου – Διαθέσιμο από:**
http://courseware.mech.ntua.gr/ml22058/pdfs/M12b-Hydrogen_Combustion.pdf
- **I&EC research – Διαθέσιμο από:**
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie980190a>
- **MDPI – Διαθέσιμο από:**
<https://www.mdpi.com/journal/environments>
- **Παραγωγή βιοϋδρογόνου από βιομάζα του καθηγητή Γεράσιμου Λυμπεράτου – Διαθέσιμο από:**
http://www.agroenergy.gr/sites/default/files/collaborations/paragogi_bioydrogonoy_apo_biomaza.pdf



2. Από εργασίες (pdf):

- **Liquid biofuels and hydrogen from renewable resources in the UK to 2050: a technical analysis - An assessment of the implications of achieving ultra-low carbon road transport - by David Hart, Ausilio Bauen, Adam Chase, Jo Howes – at December 2003**
- **Πτυχιακή εργασία, Παραγωγή Υδρογόνου από βιομάζα, Αγαθοκλέους Μαρία, Τζώλη Παντελή, Καβάλα 2004**
- **Υπουργική Απόφαση 198/2013 - ΦΕΚ 2499/Β/4-10-2013, Καύσιμα στερεής βιομάζας για μη βιομηχανική χρήση -Απαιτήσεις και Μέθοδοι Δοκιμών, Άρθρο 2, 4 Νοεμβρίου 2013**
- **Hydrogen Production Through Pyrolysis, Ali Bakhtyari Mohammad Amin Makarem Mohammad Reza Rahimpour, 10 October 2017**
- **Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, National Renewable Energy Laboratory, C.E.G. Padró and V. Putsche, September 1999**
- **Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water:A parametric study, Y.J. Lu, L.J. Guo*, C.M. Ji, X.M. Zhang, X.H. Hao, Q.H. Yan, 13 October 2005**
- **Environment friendly Coal processing Technologies for sustainable development of Polish energy sector, Adam Smoliński, Natalia Howaniec, January 2010**
- **Hydrogen production from biomass-current technologies and their applicability, Bereketidou , Goula , March 2007**
- **KARELLAS S., “Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems”,VDI Verlag GmbH , Stuttgart 2005**
- **Energyfeed.gr, Το πρόβλημα του πράσινου υδρογόνου για το οποίο κανείς δεν μιλάει, Published October 30, 2020**
- **Σπυρίδων Βουτετάκης, Ευθύμιος Κικκινίδης, Γεώργιος Μαρνέλλος, Λεωνίδας Ντζιαχρήστος, Ιωάννης Παναπακίδης, Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του καυσίμου του μέλλοντος – H₂, Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2010**



- **International Energy Outlook, July 2005**
- **Γεώργιος Μαντάνης, Χημική σύσταση του ξύλου**
- **Κούκιος Διμμανοσήλ, Βιολογικές Πρώτες Ύλες Οργανικών Βιομηχανιών**
- **Φάκωνα Αφροδίτης, Ολοκληρωμένα συστήματα ηλεκτροπαραγωγής με συνθετικό φυσικό αέριο από αλλοθερμική αεριοποίηση γαιάνθρακα, Αθήνα, Οκτώβριος 2010**

3. Από βιβλία:

- **Κούκος Ιωάννης, Εισαγωγή στον σχεδιασμό χημικών εγκαταστάσεων 2^η έκδοση, Πάτρα, 2019**
- **FOGLER, Μηχανική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός αντιδραστήρων 5^η έκδοση**
- **McCabe, Smith, Harriot, Βασικές διεργασίες χημικής μηχανικής, 7^η έκδοση**